

Beiträge zur Chemie der Pnikogenide in kondensiertem Ammoniak



Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades für Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Fabian Mutzbauer
aus
Neuersdorf

Regensburg, im Juli 2012

„In the simplest world, metals are oxidized only to monoatomic cations
and nonmetals are reduced to simple anions
while the so-called metalloids might do both, or neither.
However, chemists now recognize that the real world is not so elementary.“
John D. Corbett, 1985

meinen Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde von September 2008 bis November 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber angefertigt.

Promotionsgesuch eingereicht am: **Juli 2012**
Tag der Promotion: **21.08.2012**

Prüfungsausschuss:

Vorsitz:
Erster Gutachter:
Zweiter Gutachter:
Dritter Prüfer:

Prof. Dr. Robert Wolf
Prof. Dr. Nikolaus Korber
Prof. Dr. Arno Pfitzner
Prof. Dr. Burkhard König

Herrn Prof. Dr. Korber möchte ich herzlich für seine interessanten Themenstellungen und seine uneingeschränkte Hilfe und Diskussionsbereitschaft bei auftretenden Fragen und Problemen danken. Darüber hinaus danke ich ihm für die gewährte Freiheit beim Auslegen und Ausweiten der gestellten Themen sowie beim Einbringen eigener Ideen in diese Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich für die Übernahme des zweiten Gutachtens bei Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner bedanken.

Für die bereitwillige Hilfe in Rat und Tat bedanke ich mich bei den Damen und Herren der elektronischen und feinmechanischen Werkstätten sowie der Chemikalien- und Geräteausgabe.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Markus Lindner und seinen Mitarbeitern der Glasbläserei aussprechen. Bei den erforderlichen Arbeiten an neuen Apparaturen bzw. der Wiederinstandsetzung von beschädigten Glasgefäßen war ich oft auf ihre schnelle und unkomplizierte Hilfe angewiesen.

Herrn Dr. Manfred Zabel, Frau Sabine Stempfhuber und Herrn Dr. Michael Bodensteiner gebührt mein Dank für die unersetzliche Hilfe bei Röntgenbeugungsexperimenten. Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Gschwind, vor allem Frau Maria Neumeier, danke ich für die Durchführung aufwendigerer NMR-Untersuchungen.

Die Mitglieder des Arbeitskreises Scheer, allen voran Herr Christian Grassl, haben mich bei allen Fragestellungen und Problemen in Sachen metallorganischer Chemie unterstützt. Dafür sei ihm und seinen Kollegen an dieser Stelle herzlich gedankt.

Den Mitgliedern meines Arbeitskreises, namentlich Dr. Karolin Brandl, Franziska Fendt, Ute Friedrich, Dr. Stephanie Gärtner, Dr. Katharina Wiesler, Andreas Dengg, Tobias Grassl, Christian Güntner, Dr. Oliver Härtl, Markus Hamberger, Martin Meier und Hubert Scheubeck möchte ich für die angenehmen Stunden danken. Für Ihre Hilfe bei jeglichen Problemen, die regen Diskussionen und die schöne Zeit, die wir auch neben dem Universitätsleben miteinander verbracht haben.

Meinen Eltern, meiner Frau Regina, meinen Geschwistern, meiner Großmutter, meinen Schwiegereltern und meinen engen Freunden danke ich für die Unterstützung und Hilfe, die sie mir während meines Studiums, der Promotionszeit und meines bisherigen Lebensweges haben zukommen lassen.

Abkürzungsverzeichnis

1,4-Dioxan	1,4-Dioxacyclohexan, $C_4H_8O_2$
[18]Krone–6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
[2.2.2]–crypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
AK	Arbeitskreis
An	Anthrazen, $C_{14}H_{10}$
Bsp.	Beispiel
BMIM	N,N-Butyl-methyl-imidazol
btmsa	Bis-trimethylsilylacetylen
Cp	Cyclopentadienyl, $\eta^5-C_5H_5$
Cp'''	1,3,4-Trimethylcyclopentadienyl, $\eta^5-C_5H_2(CH_3)_3$
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, $\eta^5-C_5(CH_3)_5$
Dim.	dimensional
DME	1,2-Dimethoxyethan, $MeOCH_2CH_2OMe$
dyn.	dynamisch
e^-	Elektron
Einh.	Einheit
el. gr.	electronic grade
EMIM	N,N-Ethyl-methyl-imidazol
en	Ethylendiamin, $NH_2(CH_2)_2NH_2$
EN	Elektronegativität
F_{000}	Gesamtelektronenzahl der Elementarzelle
fl.	flüssig
G3	Porengröße 16-40 μm
GooF	$\sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_P)}}$, Goodness of fit
h	hour, Stunde
HB	Wasserstoffbrücken
HNS	Hülse Normschliff
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IPDS	Image Plate Diffraction System
iPr	iso-Propyl, $-CH(CH_3)_2$
isol.	isoliert
KNS	Kern Normschliff
Kont.	Kontakte
KOZ	Koordinationszahl
L	Ligand
L.S.	Least Square
m	Multiplet
M	Metall
Mes	Mesityl, 1,3,5-Trimethylphenyl, $C_6H_2(CH_3)_3$
N_E	Valenzelektronenzahl pro Anionatom
NacNac	N,N-Bis-[(1,5-Diisopropyl)-phenyl]-2-amino-4-imino-pent-2-en
NS	Normschliff
Ph	Phenyl, $-C_6H_5$
Pn	Pnikogen

q	Quintet
R_1	$\frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 }$, Güteparameter
R_{int}	interner R-Wert
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Str.	Struktur
t	Triplett
T	Temperatur
T_{min}/T_{max}	minimale/maximale Transmission
THF	Tetrahydrofuran, C_4H_8O
TMS	Tetramethylsilan, $Si(CH_3)_4$
Tol	Toluol, $C_6H_5(CH_3)$
trig.	trigonal
ÜM	Übergangsmetall
vergl.	vergleiche
VSEPR	valence shell electron pair repulsion
wR_2	$\sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_0^2}}$, Güteparameter
WW	Wechselwirkung
z.B.	zum Beispiel
$\rho_c [mg \cdot m^{-3}]$	Kristalldichte
$\mu [mm^{-1}]$	Absorptionskoeffizient
$\rho_{max}, \rho_{min} [e\text{\AA}^{-3}]$	Restelektronendichte

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Allgemeiner Teil	7
2.1. Inertes Arbeiten	7
2.1.1. Reaktionsgefäße	8
2.1.2. Handschuhkasten	9
2.2. Eingesetzte Lösemittel	10
2.2.1. Flüssiges Ammoniak	10
2.2.2. Organische Lösemittel	11
2.3. Hochtemperatursynthese	11
2.4. Analytik	11
2.4.1. Röntgenbeugungsmessung an Einkristallen	11
2.4.2. NMR-Spektroskopie	14
2.4.3. IR-Spektroskopie	15
2.4.4. Auswertprogramme	15
2.5. Kristallstrukturbeschreibung	17
3. Spezieller Teil	18
3.1. Edukte	18
3.1.1. Elemente	18
3.1.2. Verbindungen	22
3.2. Nortricyclan-analoge homoatomare Heptapnikogenide	30
3.2.1. Einleitung	30
3.2.2. $[\text{Rb}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$	32
3.2.3. $[\text{Ba}([\mathbf{2.2.2}]-\text{crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{ NH}_3$	38
3.2.4. $[\text{Rb}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{ NH}_3$	43
3.2.5. Zusammenfassung und Diskussion	47
3.3. Trishomocuban-analoge homoatomare Undecapnikogenide	50
3.3.1. Einleitung	50
3.3.2. $[\text{Cs}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$	51
3.3.3. $[\text{Cs}_2([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{ NH}_3$	61
3.3.4. $[\text{Rb}([\mathbf{2.2.2}]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{ NH}_3$	68
3.3.5. $[\text{Rb}([\mathbf{2.2.2}]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{ NH}_3$	74
3.3.6. Zusammenfassung und Diskussion	79
3.4. Heptaarsenid-Dimer	80
3.4.1. Einleitung	80
3.4.2. $[\text{K}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{ NH}_3$	81
3.4.3. Zusammenfassung und Diskussion	88
3.5. Henicosaphosphid	89
3.5.1. Einleitung	89

3.5.2.	$[\text{K}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$	90
3.5.3.	Zusammenfassung und Diskussion	98
3.6.	Dioxo-dihydro-cyclopentaphosphid	99
3.6.1.	Einleitung	99
3.6.2.	$\{[\text{Rb}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$	100
3.6.3.	Zusammenfassung und Diskussion	111
3.7.	Monophosphid-Ammoniakat	113
3.7.1.	Einleitung	113
3.7.2.	$[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$	113
3.7.3.	Zusammenfassung und Diskussion	119
3.8.	Heteroatomares <i>catena</i> -Anion der Gruppen 14/15	120
3.8.1.	Einleitung	120
3.8.2.	$[\text{K}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$	121
3.8.3.	Zusammenfassung und Diskussion	124
3.9.	Nebenprodukte	125
3.9.1.	$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$	125
3.10.	Neue Darstellungswege für bekannte Verbindungen	130
3.10.1.	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2 \text{NH}_3$	130
3.10.2.	$[\text{Rb}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6 \text{NH}_3$	130
3.10.3.	$[\text{K}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{NH}_3$	130
3.10.4.	$[\text{K}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})(\text{NH}_3)_2]_3\text{Sb}_{11} \cdot 5.5 \text{NH}_3$	131
3.10.5.	$[\text{K}([\mathbf{18}]\text{Krone}-\mathbf{6})]\text{Cp}$	131
4.	Zusammenfassung und Ausblick	132
A.	Reaktionsansätze	VIII
B.	Abbildungsverzeichnis	X
C.	Tabellenverzeichnis	XIII

1. Einleitung

Die Elemente des Periodensystems zeigen in dem Bereich zwischen ihrer/n Elementmodifikation/en und Verbindungen, die keine homoatomaren Bindungen dieser Elemente enthalten, viele interessante Clusterverbindungen. Der Begriff „Cluster“ bezeichnet nach dem Concise Oxford Dictionary „a group of similar things“^[1]. Zur Beschreibung einer Zusammenlagerung von Teilchen wurde der Begriff zuerst in der Physik eingeführt und als reine Größeneinteilung verwendet. Er bezeichnete Atomverbunde mit einer Nukleuszahl zwischen 3 und 10^5 ^[2]. In der chemischen Fachliteratur wurde er zu Anfang vor allem von Cotton verwendet. Mit „metal atom cluster compound“ bezeichnete er isolierte Teilstrukturen in Verbindungen, die aus mindestens drei Übergangsmetallen bestanden und direkte Metall-Metall-Bindungen aufwiesen^[3]. Schnell wurde ersichtlich, dass sich diese von Cotton für die Übergangsmetalle verwendete Begrifflichkeit ebenso für alle Verbindungen verwenden ließ, die isolierte Einheiten mit mindestens einer Element-Element-Bindung enthielten. Von Schnering schrieb 1981 einen bedeutungsvollen Bericht, in dem er Cluster auf die allgemeinste Definition von „die Häufung Gleichartiger“ zurückführte und dafür warb, den Begriff nicht durch zu enge Definition für einige Teilbereiche der Chemie zu reservieren. Nach ihm sind alle klar abgrenzbaren, mindestens eine starke, gerichtete (kovalente) Element-Element-Bindung enthaltenden Atomgruppierungen als Cluster definierbar^[4].

Die größte Anzahl solcher Cluster-Strukturen weisen verständlicherweise jene Elemente auf, die besonders stabile Element-Element-Bindungen ausbilden. Ein ganzer Teilbereich der Chemie, die Organische Chemie, gründet sich auf die besondere Stabilität der C–C-Bindung. Bei organischen Verbindungen spricht man jedoch traditionell, auch bei sehr großen Nukleuszahlen und einer Vielzahl von C–C-Bindungen, von Molekülen und nicht von Clustern. Bor ist ein weiteres Element, dessen stabile, homoatomare Bindung früh bekannt und untersucht war. Es bildet ebenfalls eine Vielzahl von Verbindungen, die zum Großteil B–B-Bindungen enthalten. Stock begründete schon in den frühen Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts die Chemie dieser Borane^[5], welche sich später auf die Carborane ausweiteten ließ. In diesem Fall spricht man allgemein von Clustern des Bors. In den Anfangsjahren der modernen Chemie wurden neben organischen Verbindungen und den sehr stabilen Boranen lange Zeit kaum Beispiele für homoatomare Cluster anderer Hauptgruppenelemente beschrieben.

Dies änderte sich sehr bald für einige Elemente der Gruppen 13 - 16 in den Perioden 3 - 6. Nachdem Franklin und Kraus flüssiges Ammoniak als Lösemittel für viele bis dahin unlöslichen Salze und Elementmodifikationen vorgestellt hatten^[6], entwickelte sich Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts eine rege Forschung in diesem neuen System. Kraus war es auch, der in den 1920er Jahren die bekannten stark reduzierenden Alkali- und/oder Erdalkalimetall/fl. Ammoniak-Lösungen und deren Reaktion mit Elementen der späten Hauptgruppen eingehend untersuchte. Über potentiometrische Titrationsmessungen wurden Stöchiometrie und Ladung der einzelnen enthaltenen Ionen bestimmt. Als Beispiel sei der Nachweis eines Clusters aus neun Bleiatomen, vierfach negativ geladen, genannt, den er nach Lösen von elementarem Blei in solch reduzierenden Lösungen nachweisen konnte^[7]. Zintl und Mitarbeiter führten diese Arbeiten in den 30er Jahren

weiter. In der Reihe „Metals and Alloys“ beschrieben sie eine Reihe von homoatomaren Polyanionen dieser Elemente (Gruppen 13-16/Periode 3-6) in Lösung und in Festkörperstrukturen^[8-15].

In der Fachliteratur wurde im Laufe der Zeit neben dem Begriff Zintlphase für diese Art von Verbindungen auch der Begriff Zintl-anion für die darin enthaltenen Anionkomponenten gebräuchlich. Deswegen soll hier kurz die Verwendung dieser Bezeichnungen erklärt werden. Zintlphase ist der Überbegriff für alle ionischen Verbindungen, welche als Kationenkomponente stark elektropositive Elemente (Alkali-, Erdalkalimetalle, Seltene Erden) enthalten, die formal ihre gesamten Valenzelektronen auf die elektronegativeren Elemente (In - Tl, Si - Pb, P - Bi, Se - Te = Zintlbereich) als Anionkomponente übertragen. Die so generierten Anionen reichen von einfachen Monoanionen bis hin zu in drei Dimensionen vernetzten polyanionischen Strukturen. Als Zintl-anion werden Anionen bezeichnet, welche als abgeschlossene, null-dimensionale, mindestens einfach negativ geladene Einheit mit mindestens einer kovalenten Element-Element-Bindung aufgefasst werden können. Diese Definition beschreibt zugleich den Begriff anionischer Cluster, so dass Zintl-anionen auch als anionische Cluster beschrieben werden können. Bildlich gesehen stellen die zwei- und dreidimensionalen Polyanionnetzwerke in Zintlphasen also eine weniger reduzierte und höher kondensierte, die Zintl-anionen eine höher reduzierte und weniger kondensierte Zwischenstufe bei der Reduktion von Elementmodifikationen zu den Monoanionen dar. Der Unterschied soll anhand einiger Beispiele von bekannten Pnikogenid-Teilstrukturen in den Abbildungen 1.1 und 1.2 nochmals aufgezeigt werden. Die Beispiele (a) - (c) zeigen isolierte Zintl-anionen, eine As_2^{2-} -Hantel, einen P_6^{4-} -Ring und das tubulare As_{40}^{6-} -Anion. In den Beispielen (d) und (e) wird eine zwei- bzw. dreidimensionale anionische Teilstruktur aus charakterisierten Zintlphasen gezeigt.

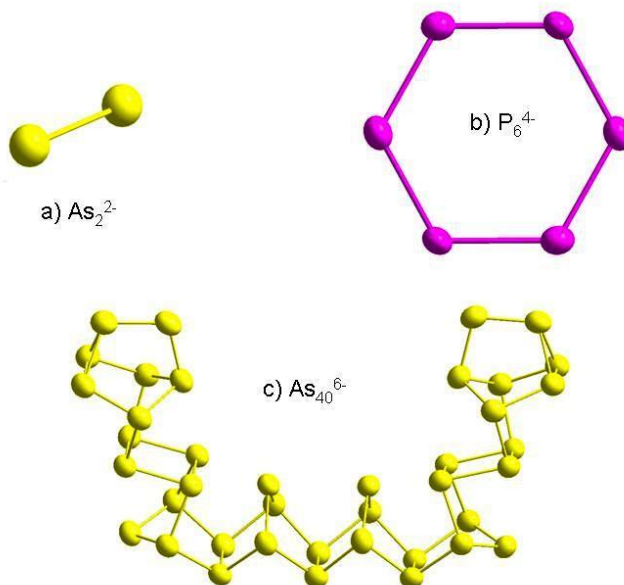


Abb. 1.1.: Beispiele für Zintl-anionen/polyanionische Pnikogencluster und Zintlphasen

Anion in: a) $\text{SrAs}^{[16]}$, b) $\text{Rb}_4\text{P}_6^{[17]}$, c) $[\text{Na}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_6\text{As}_{40} \cdot 8\text{NH}_3^{[18]}$

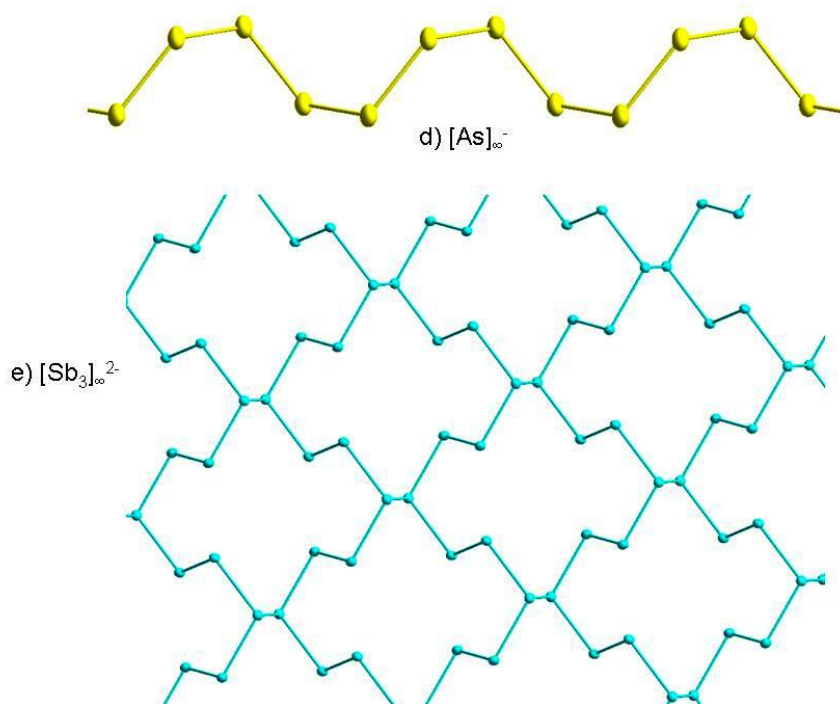


Abb. 1.2.: Beispiele für Zintl-anionen/polyanionische Pnikogencluster und Zintlphasen

Anionische Teilstruktur in: d) $\text{KAs}^{[19]}$, e) $\text{BaSb}_3^{[20]}$

Anfang der 1970er Jahre gelangen durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen die ersten Strukturbestimmungen einiger Zintl-anionen. Zum einen an Kristallen, die durch Solvatation und Rekristallisation von Zintlphasen aus Lösung (Sn_9^{4-} [21] und Sb_7^{3-} [22]) gewonnen wurden, zum anderen an Kristallen aus Hochtemperatursynthesen (P_7^{3-} [23], As_7^{3-} [24]). Ab dieser Zeit stieg die Zahl der publizierten Ergebnisse in diesem Teilbereich der anorganischen Chemie stetig an. Besonders die Arbeitsgruppen um Baudler^[25,26], Corbett^[27] und von Schnering^[4,28] zeigten auf dem Gebiet der Chemie der Pnikogene, welche Vielzahl homoatomarer Cluster der Elemente dieser Hauptgruppe zugänglich sind. Corbett erzielte seine Ergebnisse in den bekannten, für Zintl-anionen gebräuchlichen Lösemitteln THF, NH_3 und Ethylendiamin. Von Schnering generierte die Mehrzahl seiner Verbindungen über Festkörpersynthesen. Baudler hingegen weitete die Chemie der Phosphane aus, indem sie in organischen Lösemitteln zu bekannten Kohlenwasserstoffverbindungen strukturanaloge Phosphanspezies darstellte. Diese wurden mit akribischer Auswertung von ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert.

Mitte der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurde die Chemie der anionischen Clusterverbindungen der Pnikogene auf die metallorganische Chemie ausgeweitet. Seit dieser Zeit sind vor allem in Ethylendiamin, aber auch in kondensiertem Ammoniak und organischen Lösemitteln, viele verschiedene Übergangsmetallkomplexe mit den Zintl-anionen der Pnikogene umgesetzt worden. Dabei kann man die dokumentierten Reaktionen in zwei Bereiche einteilen (Abbildung 1.3).

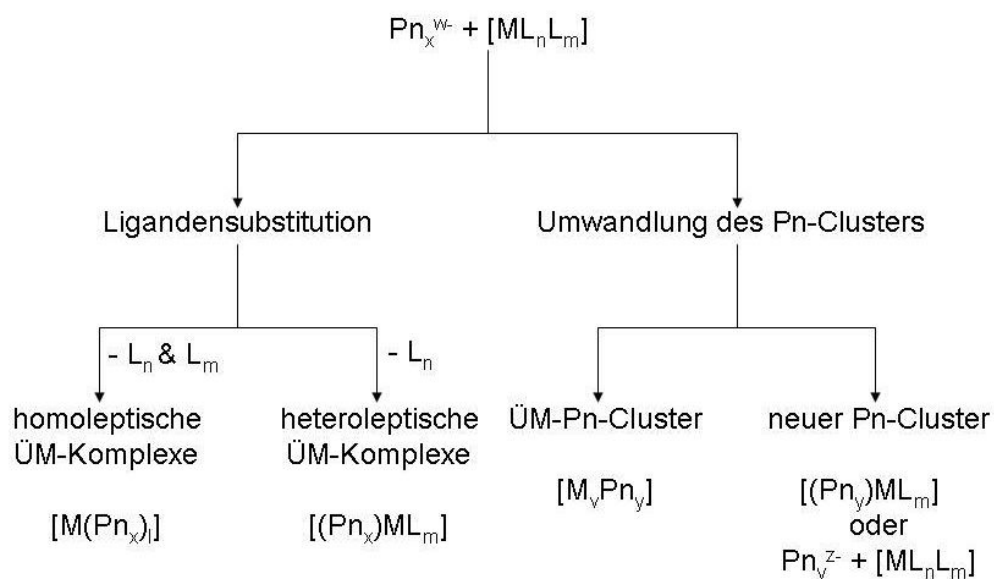


Abb. 1.3.: Reaktionen von polyanionischen Clustern der Pnikogene mit Übergangsmetallkomplexen

Im einen Fall handelt es sich um eine Ligandensubstitution. Die Struktur des eingesetzten Zintl-anions wird dabei nicht verändert. Es werden entweder weniger stark koordinierende Liganden des Übergangsmetallkomplexes verdrängt oder die ursprünglichen Liganden werden vorher, z.B. durch Metathese, abgespalten. Je nachdem ob alle Liganden substituiert werden oder nur ein Teil ausgetauscht wird, werden homo- bzw. heteroleptische Pnikogenido-Komplexe erhalten (Bsp.: Abbildung 1.4 (a), (b)).

Im anderen Fall wird die polyanionische Startverbindung umgewandelt. Entweder wird durch Oxidation bzw. Reduktion des Anions durch das Übergangsmetall bzw. dessen Liganden ein neues Zintl-anion gebildet (Bsp.: Abbildung 1.4 (c)) oder es bilden sich heteroatomare Clusterstrukturen aus Übergangsmetall- und Pnikogenatomen (Bsp.: Abbildung 1.4 (d), (e)). Wird ein neues Zintl-anion durch Katalyse des ÜM-Komplexes gebildet, kann dies in dessen Ligandensphäre stabilisiert werden oder isoliert vorliegen. Bildet sich ein heteroatomarer Cluster, so kann dieser durch die Liganden des eingesetzten ÜM-Komplexes stabilisiert werden oder ebenfalls isoliert vorliegen.

Die publizierten Ergebnisse dieser Forschung weisen einige Analogien auf. Bis auf sehr wenige Ausnahmen wurden die erfolgreichen Umsetzungen mit Zintl-anionen der Pnikogene ausschließlich mit dem Pn_7^{3-} -Anion durchgeführt. Die eingesetzten Komplexe sind zum Großteil solche der späten Übergangsmetalle (Gruppe 9-12). Von den wenigen frühen ÜM-Komplexen ist die Gruppe 6 am häufigsten vertreten^[29].

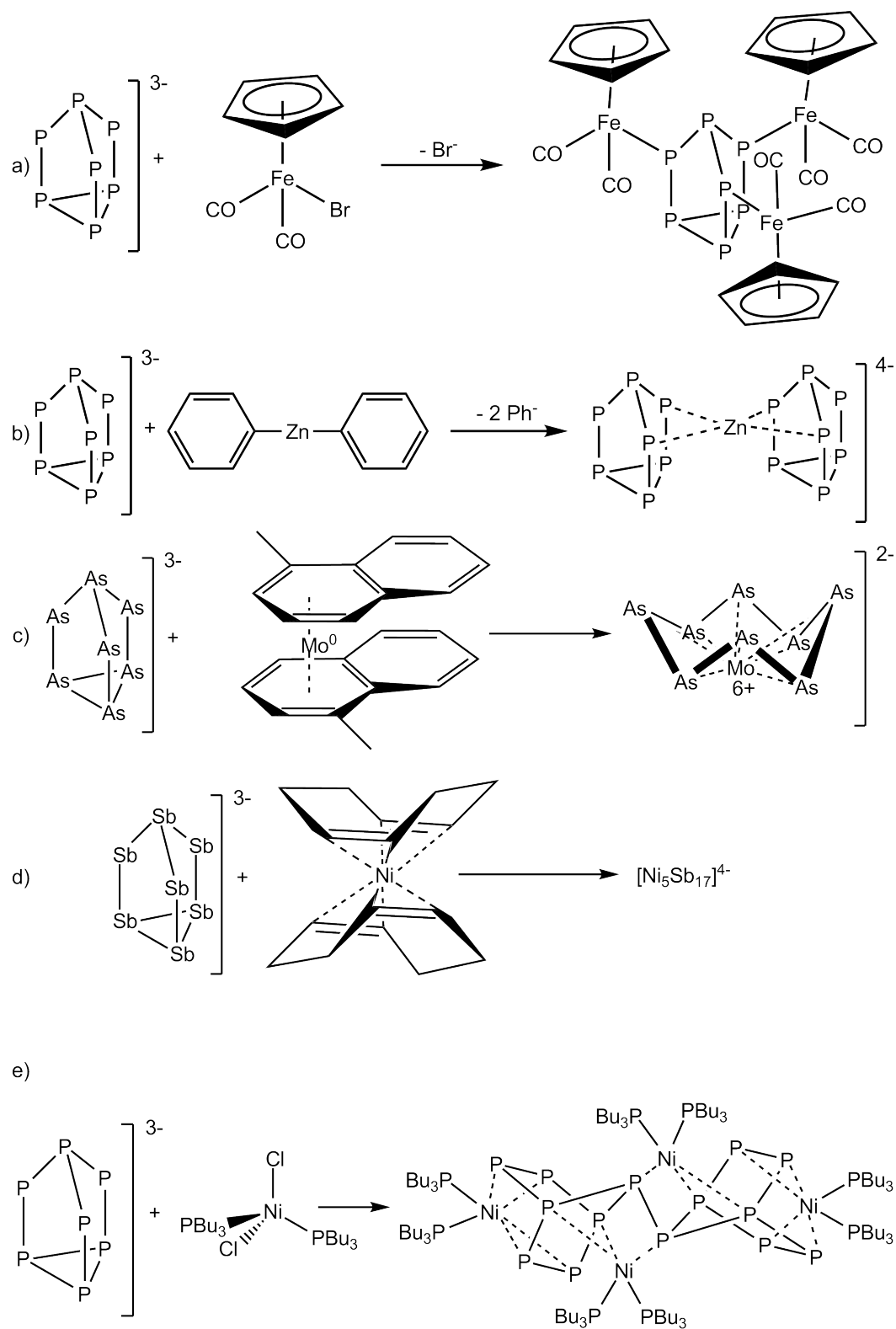


Abb. 1.4.: Beispiele für erfolgreiche Umsetzungen von Zintl-anionen mit Übergangsmetallkomplexen^[29]

Bildung der anionischen Komponente von: a) $\{[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_3\text{P}_7\}$, b) $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_4[\text{Zn}(\text{P}_7)_2]$,
c) $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{MoAs}_8] \cdot \text{en}$, d) $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_4[\text{Ni}_5\text{Sb}_{17}] \cdot \text{en}$, e) $\{[\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2]_4\text{P}_{14}\}$;

Ziel dieser Arbeit war es Pnikogene und Zintl-anionen der Pnikogenide mit metallorganischen Verbindungen umzusetzen. Nach dem vorgestellten Schema sollte versucht werden neue pnikogenreiche Übergangsmetallkomplexe, Übergangsmetall-Pnikogencluster und neue Polypnikogenide zu synthetisieren und charakterisieren. Die Darstellung erfolgte lösungsschemisch in flüssigem Ammoniak und die Analytik hatte ihren Schwerpunkt auf der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen. Als Startverbindungen wurden Elementmodifikationen, Zintlphasen, Chelatliganden und metallorganische Verbindungen eingesetzt. Diese wurden zum Großteil selbst dargestellt und/oder aufgereinigt. Die erfolgreichen Synthesen sind in den einzelnen Kapiteln wiedergegeben, denen jeweils eine Literaturübersicht zu den beschriebenen Produkten vorangestellt ist. Abschließend werden die Ergebnisse in diesem Kontext diskutiert.

2. Allgemeiner Teil

In diesem Abschnitt werden die angewandten Arbeitstechniken beschrieben. Auf die Standardmethoden zum präparativen Arbeiten in der anorganischen Chemie^[30] wird dabei nicht gesondert eingegangen. Es werden zuerst die Arbeitsweise zum Handhaben von oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen und die dabei eingesetzten Apparaturen erläutert. Darauf folgt eine Auflistung der eingesetzten Lösemittel und eine kurze Beschreibung der Festkörpersynthese bei hohen Temperaturen. Danach werden die analytischen Methoden genannt, die zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte dienen. Abschließend werden einzelne Methoden und Theorien zur Beschreibung der Wechselwirkungen in den kristallinen Produkten aufgezeigt.

2.1. Inertes Arbeiten

Schlenk führte Anfang des letzten Jahrhunderts Techniken ein, mit denen luft- und feuchtigkeitslabile Substanzen im Labor sicher und möglichst ohne großen arbeitstechnischen Aufwand Verwendung finden konnten^[31]. Diese wurden mit der Zeit verbessert und modifiziert^[32,33] und in geeigneter Weise auch für diese Arbeit angewandt. Die folgende Beschreibung gibt die Apparaturen wieder, welche verwendet wurden, um die erhaltenen Produkte zu synthetisieren und handzuhaben. Für die Darstellung einiger Edukte wurde auf spezielle Anlagen zurückgegriffen. Diese sind explizit bei der Synthesevorschrift des jeweiligen Edukts aufgeführt.

Mit zweistufigen Drehschieberölpumpen^[34] (**A**) wurden die eingesetzten Reaktionsgefäße evakuiert (Druckbereich zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) und danach mit vorgereinigtem Argon 4.6 (Reinheit 99.996 %, Firma Linde Gas, **B**) befüllt. Eine erhöhte Reinheit des Schutzgases wurde erzielt, indem man Ar zuerst durch vier Sorptionsstrecken leitete. Diese waren ausgehend von der Gasflasche mit Blaugel (Firma VWR International, **C**), Kaliumhydroxid-Schuppen (Firma VWR International, **D**), Molekularsieb (3 Å, Korngröße 2 mm, Firma Riedel-de-Haën, **E**) und Sicapent[®] (Phosphorpentoxid auf inertem Trägermaterial mit Indikator, Firma VWR International, **F**) befüllt. Somit wurde Restwasser des Schutzgasstroms bei Leitung durch immer stärker wasserziehendes Säulenmaterial möglichst entfernt. Danach wurde ein mit Ti-Brocken befülltes Quarzglasrohr zwischengeschaltet (**G**). Dieses wurde mittels eines Röhrenofens (vergl. Kapitel 2.3, **H**) auf 650 - 750 °C erhitzt. Der so aktivierte „Ti-Schwamm“ beseitigte noch letzte Fremdgasspuren aus dem Argonstrom. Die verwendeten Pumpen und das aufgereinigte Schutzgas waren an Schutzgasanlagen (**I**) angeschlossen. Um mögliche Druckschwankungen im System zu kompensieren, war ein Quecksilberüberdruckventil (**J**) zwischengeschaltet. Um bei Arbeiten mit leicht flüchtigen Substanzen die Ölmembranpumpen zu schonen, konnte eine Kühlfalle (**K**) vor dem Abgriff der Vakuumpumpe angebracht werden. Der im System herrschende Druck wurde mit Wärmeleitungsmanometern^[35] (**L**) abgelesen. Schutzgasfluss wurde mittels eines Blasen Zählers (Paraffinölfüllung, **M**) überprüft. Über Abgriffe (NS 14.5) (**N**) an den Schutzgasanlagen konnten Reaktionsgefäße angeschlossen werden. Zum Abdichten der Glasschliffe wurde Ramsay-Fett (weich, max. Arbeitstemperatur 30 °C, Firma Leybold) verwendet (Abbildung 2.1).

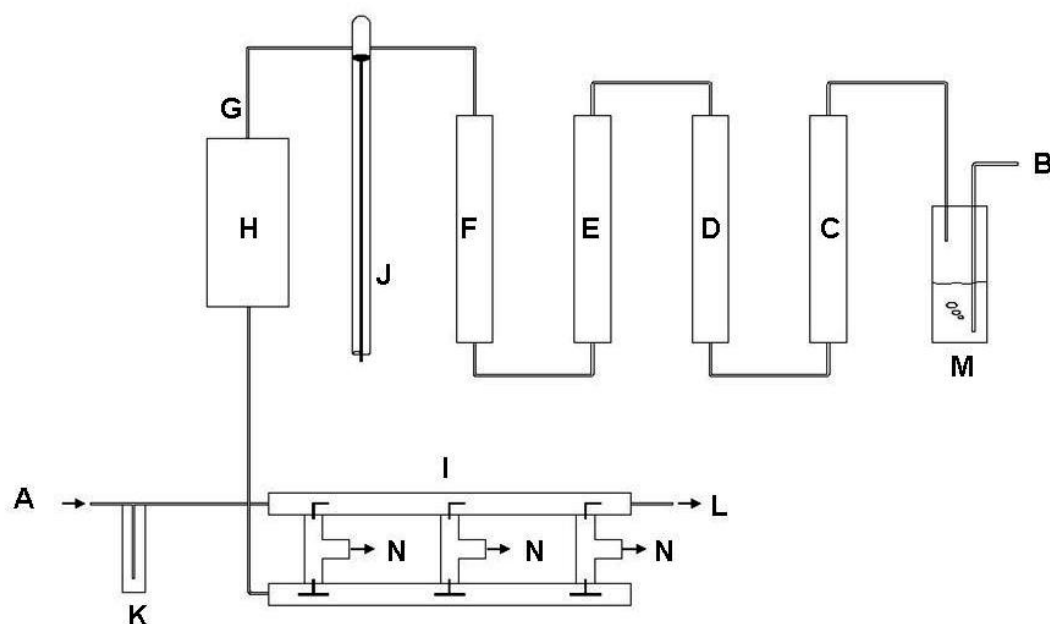


Abb. 2.1.: Evakuierbare Schutzgasanlage

2.1.1. Reaktionsgefäße

Alle verwendeten Gefäße wurden vor Beschickung mit Reagenzien unter dynamischen Vakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Argon geflutet. Dieser Reinigungsvorgang wurde mindestens dreimal durchgeführt, um eine möglichst reine Schutzgasatmosphäre im System zu gewährleisten.

Festkörperreaktionen wurden bei Reaktionstemperaturen bis 450 °C in Duranglasampullen^[36], bei Temperaturen darüber in Quarzglasampullen^[37] durchgeführt. Auf die Ampullen (Abbildung 2.2) wurde über den NS 14.5 (A) ein Hahnaufsatz angebracht. Mit diesem konnte die Ampulle an der Schutzgasanlage wie beschrieben ausgeheizt und danach im Handschuhkasten beschickt werden.



Abb. 2.2.: Ampulle zur Hochtemperatursynthese

Für die Reaktionen mit flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel wurden Schlenkrohre (Abbildung 2.3) aus Duranglas^[36] verwendet. Diese wurden über den angebrachten Hahnansatz (HNS 14.5, **A**) mit den Schutzgasanlagen verbunden und konnten über den KNS 29 (**B**) befüllt werden.

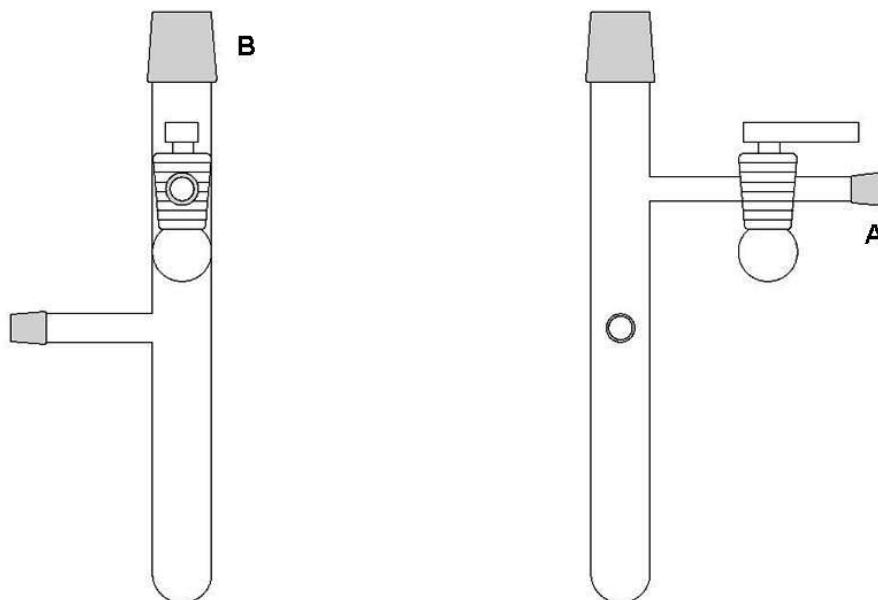


Abb. 2.3.: Schlenkrohr

Für die Darstellung der Edukte wurden handelsübliche Reaktionsgefäße aus Duranglas^[36] verwendet, die in den einzelnen Reaktionsbeschreibungen separat aufgeführt werden.

2.1.2. Handschuhkasten

Um die eingesetzten oxidations- und hydrolyselabilen Edukte zu lagern, wurde ein Handschuhkasten des Modells Labmaster MB 130 G (Firma MBraun, Garching) verwendet. Darin konnten auch die eingesetzten Reaktionsgefäße befüllt und Proben für NMR- und IR-Messungen präpariert werden. In der Anlage wurde mittels einer Drehschieberölpumpe des Fabrikats RV5 (Firma Edwards GmbH) und Argon 4.8 (Reinheit 99.998%, Firma Linde Gas) Schutzgasatmosphäre aufrecht erhalten.

2.2. Eingesetzte Lösemittel

2.2.1. Flüssiges Ammoniak

Die neuen Verbindungen dieser Arbeit wurden ausschließlich in flüssigem Ammoniak dargestellt. Es wurde Ammoniak 5.0 (Reinheit 99.999 %, Firma Linde Gas) verwendet. Dieses wurde zuerst in eine mit Isopropanol/Trockeneis-Kältemischung temperierte Kühlfalle kondensiert. Darin befindliches Alkalimetall (Na) entfernte letzte Feuchtigkeitsspuren (Abbildung 2.4). An einer angeschlossenen Schutzgasanlage konnten über NS 14.5 Reaktionsgefäße evakuiert und analog gekühlt werden. Entfernte man nun die Kältemischung an der Kühlfalle, konnte kontrolliert Ammoniak überkondensieren. Während der gesamten Arbeit wurde der Druck in der Kühlfalle und in der Schutzgasanlage jeweils über die Steighöhe einer Quecksilbersäule kontrolliert.

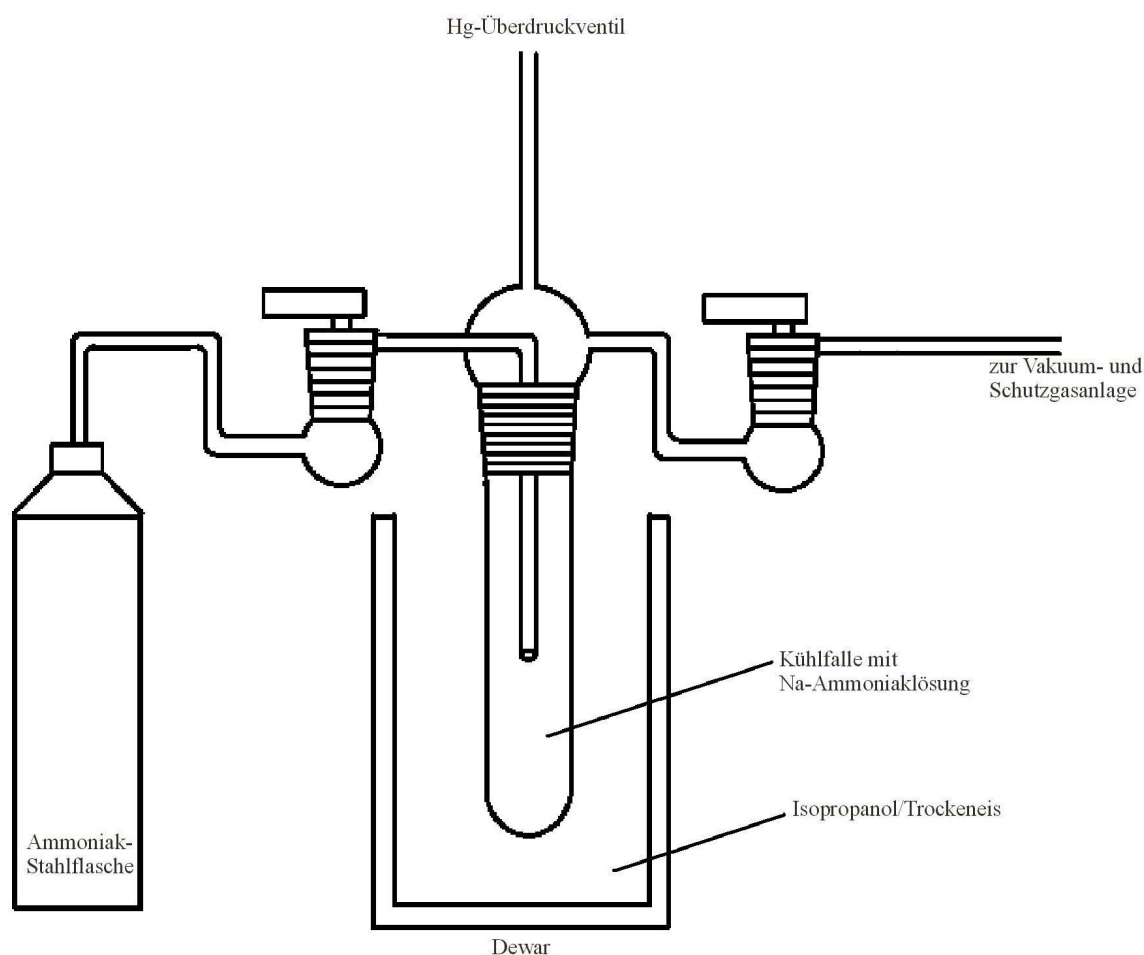


Abb. 2.4.: Anlage zur Kondensation von Ammoniak

2.2.2. Organische Lösemittel

Verwendete organische Lösemittel zur Synthese von Startverbindungen wurden über geeigneten Trockenmitteln gelagert. Dann wurden diese Suspensionen einige Zeit refluxiert um letzte Feuchtigkeitsspuren zu beseitigen. Das gesammelte Destillat wurde für die jeweilige Eduktsynthese eingesetzt. In Tabelle 2.1 sind die Trockenmittel und Destillationstemperaturen der einzelnen Lösemittel aufgeführt.

Lösemittel	Trockenmittel	Destillationstemperatur
Diethylether	Na/Benzophenon	> 35 °C
n-Pentan	NaK	> 37 °C
Aceton	CaH ₂	> 57 °C
THF	Na/Benzophenon	> 65 °C
n-Hexan	NaK	> 69 °C
p-Dioxan	CaH ₂	> 102 °C
Toluol	Na	> 111 °C

Tab. 2.1.: Eingesetzte organische Lösemittel

2.3. Hochtemperatursynthese

Die eingesetzten Festkörper wurden in Glasampullen (Kapitel 2.1.2) dargestellt. Dazu wurden die jeweiligen Elemente im Handschuhkasten (Kapitel 2.1.2) eingewogen. Die Ampullen wurden abgeschmolzen und in evakuierten Schutzampullen (Quarzglas^[37], Länge ca. 40 cm) in Röhrenöfen eingebracht. Ein elektronisches Steuergerät regelte nach entsprechender Programmierung das Temperaturprogramm. Ein im Röhrenofen integriertes NiCr/Ni-Thermoelement diente der Temperaturmessung.

2.4. Analytik

2.4.1. Röntgenbeugungsmessung an Einkristallen

Einkristallpräparation

Um die erhaltenen oxidations-, hydrolyse- und temperaturlabilen Produktkristalle untersuchen zu können, mussten diese möglichst schonend aus den eingesetzten Reaktionsgefäßen auf das Messgerät übertragen werden. Die Technik von Kottke und Stalke^[38,39] wurde dazu in leicht abgeänderter Form herangezogen (Abbildung 2.5).

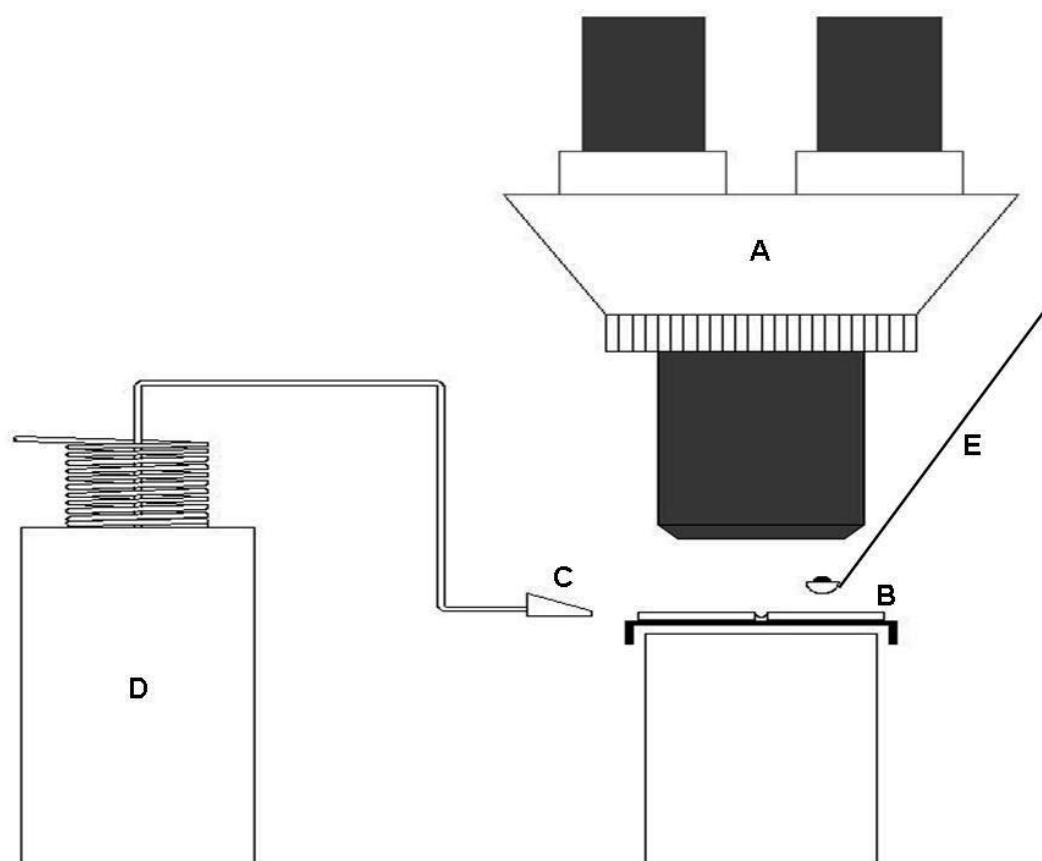


Abb. 2.5.: Anlage zur Einkristallpräparation

Um geeignete Einkristalle für Beugungsexperimente auszuwählen wurde ein spezieller Suchtisch verwendet. Dieser war mit einem Stereomikroskop (A) ausgestattet. Die Proben wurden mit einer Halogenlampe mittels zweier Lichtleitern bestrahlt. Als Probenträger diente ein Objektträger (6.5 cm x 3 cm, B) mit einer Vertiefung (Tiefe $\simeq 0.3$ mm, $\varnothing = 1$ cm) im Zentrum. In diese Mulde wurde transparenter, röntgenamorpher Perfluorether (Galden HT 230, 1,1,2,3,3,3-Hexafluoropropen, Firma Solvay Solexis, oxidiert und polymerisiert) gegeben. Über den Probenträger wurde mittels einer Düse (C) zuvor stark abgekühlter Stickstoff geleitet. Dazu führte man den Gasstrom durch eine in flüssigen Stickstoff getauchte Kupferspirale (D). Durch einen angebrachten Druckregler konnte der N_2 -Strom kontrolliert werden. Auf diese Weise wurde der perfluorierte Ether gekühlt und gleichzeitig eine Schutzgasatmosphäre über der Probe aufrecht erhalten. Die Flussrate des Stickstoffs bestimmte dabei die Viskosität des Ethers. Hatte dieser eine stark zähflüssige Konsistenz erreicht, wurde aus dem Reaktionsgefäß mit einem Mikrolöffel (E) eine Probe in die Mulde überführt. Dazu wurde das Reaktionsgefäß zuvor an einen Schutzgasabgriff angeschlossen. Die Anlage wurde mit einer Drehölschieberpumpe (PK4D, Firma Ilmvac GmbH) und einer Argon 4.6-Quelle (Reinheit 99.996 %, Firma Linde Gas) mit vorgeschalteter Trockenstrecke (analog Schutzgasanlage Kapitel 2.1) betrieben. Auf die Reinigung des Argonstroms mittels eines „Titanschwamms“ (vergl. Kapitel 2.1) wurde verzichtet. Der Mikrolöffel wurde vorgekühlt, um die temperaturlabilen Produkte nicht zu beschädigen. Mit einem *Crystal Cap* (Firma Hampton Research) konnte dann ein Kristall aus dem Ether isoliert werden.

Dieses wurde mittels einer speziell dafür angefertigten, in flüssigem Stickstoff vorgekühlten Zange zum Goniometerkopf getragen. Bei Messungen an Geräten, die räumlich von dem Suchtisch getrennt waren, konnte die Zange für kurze Zeit in flüssigem Stickstoff transportiert werden. Nach dem Aufsetzen fixierte ein Magnet am Goniometerkopf das *Crystal Cap*. Die am jeweiligen Gerät angebrachte Kühleinheit umspülte den Kristall das gesamte Experiment hindurch mit temperiertem Stickstoffgas. Der gekühlte Perfluorether sorgte über die Dauer des Experiments für die Abschirmung des Kristalls gegen Luft und Feuchtigkeit und verhinderte eine zu starke Erwärmung. Zudem stellte die starke Viskosität sicher, dass ein Auffangen und Transportieren innerhalb der Schlaufe eines *Crystal Caps* möglich war. Für die Röntgenbeugungsexperimente wurden drei verschiedene Flächendetektor-Diffraktometer herangezogen.

STOE IPDS 1

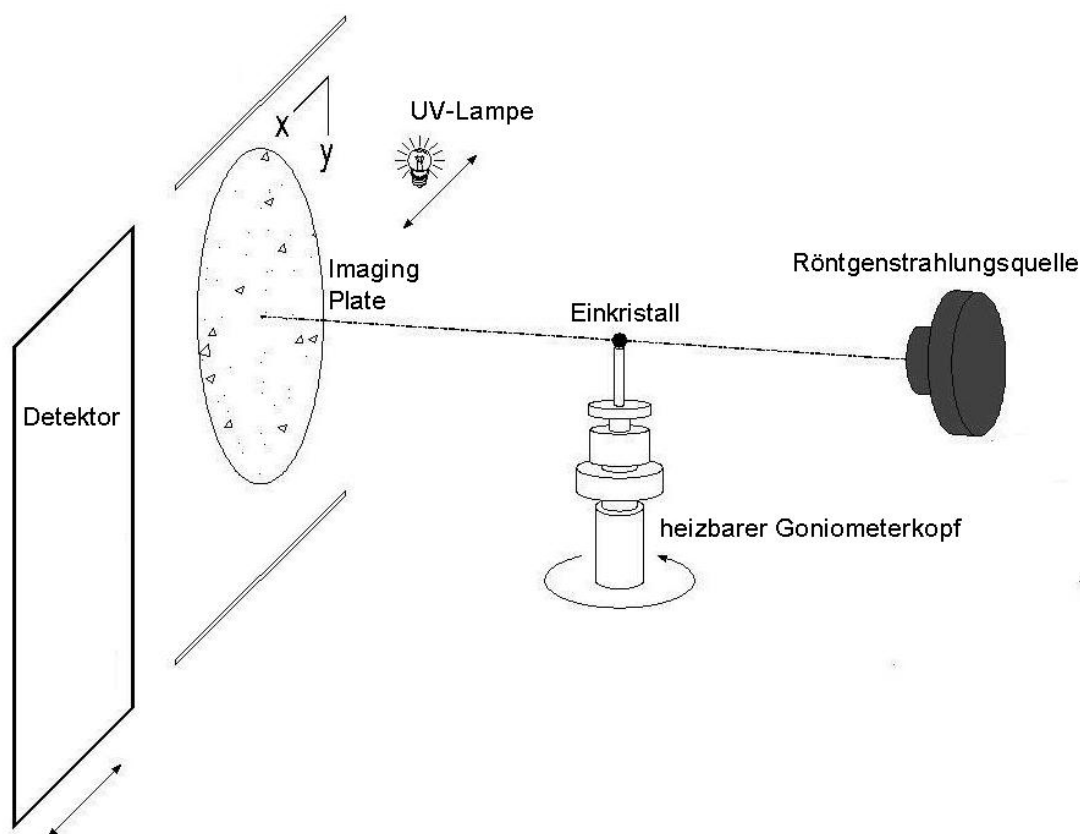


Abb. 2.6.: Aufbau des IPDS

Auf dem IPDS 1 (Firma Stoe, Abbildung 2.6) wurde ein beheizbarer Goniometerkopf (XYZ Heated Goniometer HeadTM, Firma Hampton Research) verwendet, um Eisbildung einzudämmen. Ein Cryostream Controller 700 (Firma Oxford Cryosystems) wurde für die Temperaturkontrolle eingesetzt. Der zu untersuchende Einkristall wurde mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge

$\bar{\lambda} = 0.71073 \text{ \AA}$ bestrahlt. Das Gerät erzeugte diese an einer Molybdänanode in einer abgeschmolzenen Röntgenröhre. Die generierte weiße Röntgenstrahlung verließ die Röhre durch ein Berylliumfenster. Dieses trennte die auftretende Bremsstrahlung ab. Ein in Beugungsstellung in den Strahlengang gebrachter Graphiteinkristall trennte die $K\beta$ - von der $K\alpha$ -Strahlung und nahezu monochromatische Röntgenstrahlung wurde erhalten. Als Detektor diente eine Platte ($\varnothing = 19 \text{ cm}$) beschichtet mit Europium(II) dotiertem Bariumbromidfluorid (BaFBr:Eu^{2+}). Beim Auftreffen erzeugte die gebeugte Strahlung Defekte in der Schicht. Dadurch wurde ein latentes Streubild erzeugt (man spricht bei dem bildgebenden Phänomen von *storage luminescence*^[40]), das nach der Belichtung mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632 \text{ nm}$) angeregt und von einem Photomultiplier ausgelesen werden konnte. Zum Löschen des latenten Bildes wurde die Platte mit einer Halogenlampe bestrahlt. Anschließend wurde der Einkristall um einen eingestellten Winkel senkrecht zum Röntgenstrahl (ϕ -Winkel) gedreht und das nächste Bild aufgenommen. Aus der Intensität und Lage der detektierten Reflexe wurde später ein Datensatz durch geeignete Programme (siehe Kapitel 2.4.3) erstellt.

Oxford Diffraction Gemini R Ultra

Für das Gemini R Ultra (Firma Oxford Diffraction) wurde ein XYZ Standard Goniometer HeadTM (Firma Hampton Research) verwendet. Ein Cryojet 02 (Firma Oxford Instruments) sorgte für die Kühlung des Kristalls. An einer Molybdänanode wurde in einer abgeschmolzenen Röhre Röntgenstrahlung erzeugt. Nach Monochromatisierung an *multilayer*-Spiegeln erhielt man Strahlung der Wellenlänge $\bar{\lambda} = 0.71073 \text{ \AA}$. Als Detektor diente ein *Ruby*-CCD-Detektor ($\varnothing = 13.5 \text{ cm}$).

Oxford Diffraction SuperNova

Die SuperNova (Firma Oxford Diffraction) wurde ebenfalls mit einem XYZ Standard Goniometer HeadTM (Firma Hampton Research) betrieben. Die Kühlung des Kristall erfolgte über einen Cryostream Controller 600 (Firma Oxford Cryosystems). Eine *Mikrofokus*-Quelle erzeugte an einer Kupferanode Röntgenstrahlung. Nach Monochromatisierung an *multilayer*-Spiegeln erhielt man Strahlung der Wellenlänge $\bar{\lambda} = 1.54178 \text{ \AA}$. Als Detektor diente ein *Atlas*-CCD-Detektor ($\varnothing = 13.5 \text{ cm}$).

2.4.2. NMR-Spektroskopie

Die Proben wurden im Handschuhkasten in geeignete NMR-Röhrchen (Typ 507-HP, Firma Norell Inc.) eingewogen. In ein Arbeitskreuz (Abbildung 2.7) konnte an einem Gewindeansatz (**A**) das NMR-Röhrchen eingesetzt werden. Die angebrachte HNS29 (**B**) konnte mit einem Septum verschlossen werden. Durch den Hahnansatz (**C**) ließ sich die Probenpräparation mit deuterierten Lösemitteln unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchführen. Die dargestellten metallorganischen Startverbindungen wurden mit einem NMR-Spektrometer der Firma Bruker BioSpin GmbH des Typs Avance 300 vermessen. Messungen von ^{31}P -Spektren an Ammoniaklösungen wurden an einem NMR-Spektrometer der Firma Bruker BioSpin GmbH des Typs Avance 600

durchgeführt. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf das verwendete deuterierte Lösemittel. Die Peaks der in den einzelnen Reaktionen eingesetzten Lösemittel wurden anhand der Literatur von Gottlieb, Kotlyar und Nudelman^[41] identifiziert. Die chemische Verschiebung wurde in ^1H -NMR-Spektren auf TMS als Referenzpeak kalibriert. In ^{13}C -NMR-Spektren wurde auf den Peak des eingesetzten deuterierten Lösemittels justiert, in ^{31}P -NMR-Spektren diente Phosphorsäure als Referenz.

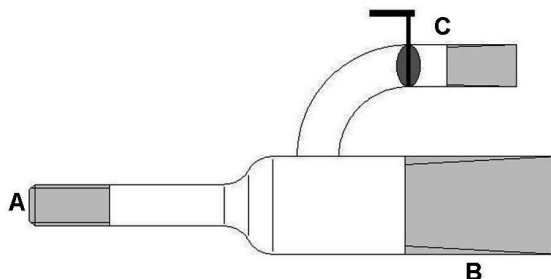


Abb. 2.7.: Arbeitskreuz zur NMR-Probenpräparation

2.4.3. IR-Spektroskopie

Im Handschuhkasten wurde ein Pressling, bestehend aus zu untersuchender Substanz und ungefähr der zehnfachen Masse an KBr, angefertigt. Dieser Pressling wurde schnellstmöglich auf einem IR-Spektroskop des Typs 800 FT-IR-Gerät (Firma Varian) gemessen.

2.4.4. Auswerteprogramme

Kristallmessung

Am IPDS 1 wurde die Gerätesoftware des Herstellers STOE & CIE verwendet, um das Gerät zu konfigurieren, die Messung zu starten und die einzelnen Platten zu speichern. Das Gemini R Ultra und das SuperNova wurden mit der Software CRYSLISPRO^[42] betrieben.

Datensammlung

Die erhaltenen *imaging plate*-Daten des IPDS 1 wurden mit dem Programmpaket X-Area^[43] weiterverarbeitet. Zuerst wurde ein *peak search* durchgeführt. Die Peaks wurden indiziert und es wurde über alle Platten integriert. Der so erhaltene Datensatz konnte nun für eine Strukturlösung herangezogen werden. Bei den beiden CCD-Geräten erfolgte die Datensammlung mit der CRYSLISPRO-Software^[42].

Strukturlösung

Die Raumgruppenbestimmung wurde unter Zuhilfenahme des Programms X-PREP^[44] oder der Software des Programmpakets JANA^[45] durchgeführt. Die erhaltenen Datensätze wurden entweder mit direkten Methoden mit dem Programm SHELXS^[46] oder über *charge flipping* mit dem Programm Superflip (Programmpaket JANA^[45]) gelöst. Waren sehr schwere Atome in den Kristallstrukturen enthalten, wurde in einigen Fällen auch die Pattersonmethode^[47] (implementiert im Programm SHELXS) zur Lösung herangezogen.

Strukturverfeinerung

Die Verfeinerung der Strukturlösungen erfolgte gegen F_o^2 mit dem Programm SHELXL^[46]. Eine Absorptionskorrektur der Reflexdaten wurde bei Messungen am IPDS I mit dem Programm X-RED^[48] durchgeführt. Dazu wurden mit dem Programm X-SHAPE^[49] die Kristallflächen berechnet, mit welchen numerisch korrigiert werden konnte. Bei Experimenten an den beiden CCD-Geräten verwendete man die Gerätesoftware CRYCALISPRO^[42], um eine Absorptionskorrektur durchzuführen. Dazu wird der Kristall anhand von Kameraaufnahmen vermessen. Das so erstellte Profil wird mit den gemessenen redundanten Daten optimiert und danach für eine analytische Absorptionskorrektur herangezogen. Konnten Wasserstoffatomlagen nicht aus einer Differenzfourieranalyse erhalten werden, wurde versucht diese mit dem HFIX-*Constraint* zu generieren. Für CH₂-Gruppen an Chelatliganden war dies problemlos möglich. Die H-Atome der Ammoniakmoleküle konnten nur konstruiert werden, wenn in räumlicher Nähe zu dem jeweiligen Stickstoffatom eine Lewisäure lokalisiert war. Dann konnte über den BIND-Befehl eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares in Richtung der Säure, in der Regel ein Alkalimetall-Kation, formuliert werden. War dies nicht möglich, wurde auf eine Einbeziehung der Wasserstoffatome in das Strukturmodell verzichtet.

Validierung und Abbildungen der Kristallstrukturen

Die Validierung der durchgeführten Kristallstrukturechnungen erfolgte mit dem Programmpaket PLATON^[50] und/bzw. über die checkCif-Software der IUCr (International Union of Crystallography)^[51]. Die Abbildungen wurden mit dem Programm DIAMOND^[52] erstellt.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit dem Programm MestReC^[53] ausgewertet und von Maria Neumeier (AK Gschwind, Universität Regensburg) mit dem Programm TopSpin^[54] dargestellt.

IR-Spektroskopie

Die gemessenen Daten wurden mit der Gerätesoftware des 800 FT-IR-Spektroskops (Firma Varian) grafisch ausgewertet.

2.5. Kristallstrukturbeschreibung

Durch die sechs Sauerstoffatome der [18]Krone-6 Moleküle wurde eine Ausgleichsebene nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelegt, um den Abstand zwischen dem koordinierten Kation und der Ebene des Chelatliganden berechnen zu können. Auch die Abstände zwischen Ebenen von Cyclopentadienylliganden und komplexierten Kationen wurden auf diese Weise ermittelt. Man benutzte dazu die *L.S.-Plane*-Option im Programmpaket Platon^[50]. Von dem Programm SHELXL nicht ausgegebene Atom-Atomabstände und Bindungswinkel wurden über den BIND- bzw. RTAB-Befehl berechnet.

In dieser Arbeit werden Kristallstrukturen von Ammoniakaten beschrieben, die fast ausschließlich nicht klassische Wasserstoffbrücken enthalten. Diese werden von Programmen wie z.B. CALC HBond (Programmpaket Platon^[50]) nicht erkannt und ausgegeben. Für die Charakterisierung wurde deshalb eine Einteilung anhand der Literatur von Thomas Steiner^[55] getroffen. Es wird zwischen starken, mäßig starken und schwachen Wasserstoffbrücken unterschieden. Diese Klassifizierung übernimmt der Autor von G.A. Jeffrey^[56]. Die Parameter, auf denen die Einteilung basiert, sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Es ist darauf hinzuweisen, dass die angegebenen Werte nicht als feste, natürliche Grenzen anzunehmen sind. Sie dienen vielmehr als Richtwerte, um eine einfache und schnelle Einordnung der auftretenden Wasserstoffbrücken vorzunehmen.

Paramter	stark	mäßig stark	schwach
Wechselwirkung	stark kovalent	hauptsächlich elektrostatisch	elektrost./dispersiv
Bindungslänge H-A [Å]	1.2-1.5	1.5-2.2	>2.2
X-H zu H-A	X-H \approx H-A	X-H<H-A	X-H \ll H-A
X-A	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
Richtungspräferenz	stark	mäßig stark	schwach
Bindungswinkel X-H-A [°]	170-180	>130	>90

Tab. 2.2.: Klassifizierung von Wasserstoffbrücken nach Jeffrey^[55,56]

X = Protonendonor, A = Protonenakzeptor;

3. Spezieller Teil

3.1. Edukte

An dieser Stelle sollen kurz die im Zuge dieser Arbeit dargestellten und eingesetzten Startverbindungen aufgelistet werden. Manche Eduktsynthesen sind zwar im Folgenden beschrieben, finden aber in den durchgeführten Produktsynthesen keine Verwendung. Sie wurden im Arbeitskreis für die Umsetzung mit Zintlphasen vor allem der vierten Hauptgruppe eingesetzt. Für eine Einsicht dieser Reaktionen wird auf die übrigen Arbeiten des Arbeitskreises Korber verwiesen.

3.1.1. Elemente

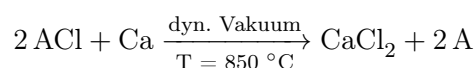
Alkalimetalle

Element (Reinheit)	Darstellung/Reinigung	Quelle
Lithium	-	in Ampullen am Arbeitskreis
Natrium	-	in Ampullen am Arbeitskreis
Kalium (>98%)	2x geseigert ^a	Fa. Merck, Darmstadt
Rubidium	nach Hackspill ^{[57]b}	RbCl; Fa. ABCR, Karlsruhe
Cäsium	nach Hackspill ^{[57]b}	CsCl; Fa. ABCR, Karlsruhe

Tab. 3.1.: Verwendete Alkalimetalle

^a Kalium wurde in einem Seigerstern (Abbildung 3.1) bei **A** geschmolzen und langsam in die angesetzten Ampullen **B** eingegossen. Dabei blieben Verunreinigungen (v.a. Salze, Oxide) des Kaliums als höher schmelzende Verbindungen bei **A** zurück.

^b Bei der Darstellung nach Hackspill^[57] wird A = Rb/Cs aus seinem Chlorid mittels Reduktion durch elementares Ca erhalten (1).



1

Die Reinheit des so erhaltenen Alkalimetalls wurde anschließend durch zweimaliges Destillieren unter dynamischen Vakuum in einer eigens dafür gefertigten Apparatur (Abbildung 3.2) erhöht.

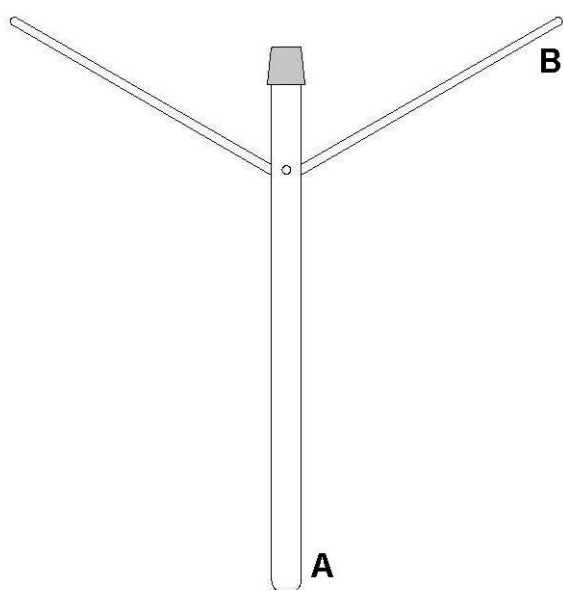


Abb. 3.1.: Seigerstern zur Aufreinigung von Kalium

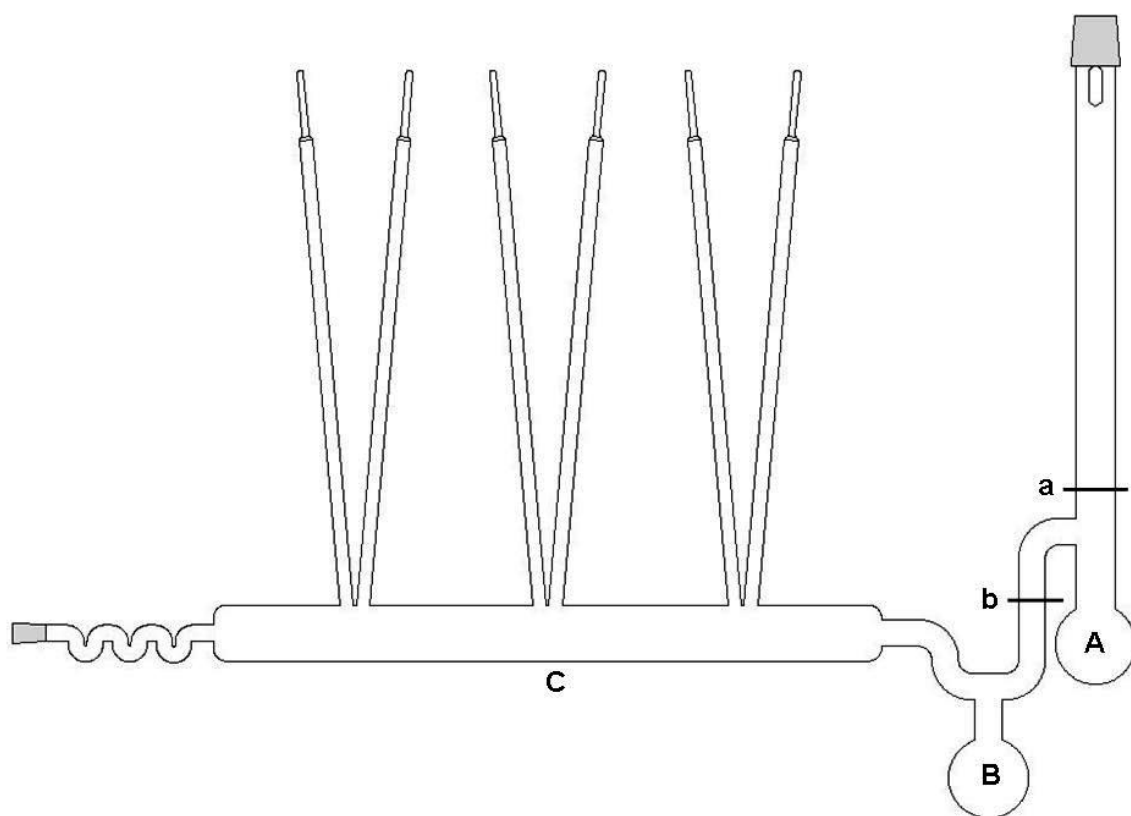


Abb. 3.2.: Destillationsapparatur zur Aufreinigung von Cäsium

Das Metall wurde in Kolben **A** eingefüllt, danach schmolz man bei **a** ab. Dies war nötig, damit dieses beim darauf folgenden Destillieren von **A** nach **B** nicht in Richtung des Einfüllschliffs kondensieren konnte. Analog wurde vor dem zweiten Destillationsschritt von Kolben **B** in die Harfe **C** bei **b** abgeschmolzen. Höher schmelzende Verunreinigungen (v.a. Salze, Oxide) blieben in den Kolben zurück. In **C** wurde das Metall in die angebrachten Ampullen eingeleitet und diese dann abgeschmolzen.

Tetrel- und Pnikogene

Element	Modifikation	Darstellung/Reinigung	Quelle
Si (99%)	α -	-	Fa. ABCR, Karlsruhe
P (el. gr.)	rot	-	Fa. Hoechst, Köln
P	weiß	Sublimation	in H ₂ O am Arbeitskreis
As (99%)	grau	-	Fa. Sigma Aldrich, Taufkirchen
As	gelb	mod. nach Erdmann ^{[58]a}	As _{grau}

Tab. 3.2.: Verwendete Hauptgruppenelemente

Gelbes Arsen wurde in einigen Versuchen eingesetzt. Bekannte Darstellungsmethoden bauen auf dem Versuch von Erdmann^[58] auf. Dabei wurde graues Arsen sublimiert und dann in ein Lösemittel geleitet. Das abrupte Abschrecken des gasförmigen Arsens ergab den metastabilen As₄-Tetraeder. Erdmann nutzte CS₂, da sich darin eine kristallographisch analysierbare Probe von gelbem Arsen erhalten ließ. Im heutigen Laborgebrauch werden möglichst hoch siedende organische Lösemittel^[59,60] verwendet. Das darin in situ dargestellte As₄ wird unmittelbar mit geeigneten Reaktanden umgesetzt. Zum Einbringen von As_{gelb} in flüssigem Ammoniak ist dieser Versuchsaufbau jedoch nicht geeignet. Um das heiße Arsengas in Ammoniak abzuschrecken, das heißt die eintreffende Wärmeenergie durch Kühlung zu kompensieren, wäre ein nicht realisierbares Ammoniakreservoir notwendig. Deshalb wurde eine Apparatur (Abbildung 3.3) entworfen, mit welcher gelbes Arsen zuerst als Feststoff in einem Reaktionsgefäß resublimiert und danach schnellstmöglich mit flüssigem Ammoniak überschichtet werden kann (Tabelle 3.2^a). Ein Rohr Quarzglas von 1.5 m Länge ($\varnothing = 1$ cm) wurde so gefaltet, dass es in eine Glocke (Länge = 14 cm, $\varnothing = 6$ cm) eingeführt werden konnte (**A**). Durch eine HNS 14.5 wurde Argon aus einer Schutzgasapparatur eingeleitet. Durch Anbringen eines Hochtemperaturgebläses (*Heat-Gun*, **B**) wurde das Rohr auf 650 °C temperiert. Das so erhitzte Argon wurde durch einen NS 29 in ein weiteres Quarzglasrohr (**C**, Länge = 39 cm, $\varnothing = 6$ cm) geleitet. Dieses befand sich in einem Röhrenofen (**D**, siehe Kapitel 2.3) und wurde auf 700 °C aufgeheizt. Eine kleine Erhebung (**c**) wurde in die Mitte des Rohres gearbeitet. Das graue Arsen konnte dahinter positioniert und so vom Argonfluss nicht aus dem Hitzebereich geblasen werden. Als nächstes folgte ein Übergangsstück (**E**), um das entstandene gelbe Arsen in das Reaktionsgefäß einzuleiten. Mit einer elektrischen Heizband konnte dies auf ~ 250 °C aufgeheizt werden. Der Argonstrom wurde dadurch um 90° in ein durch flüssigen Stickstoff gekühltes Schlenkrohr (siehe Kapitel 2.1.1) geblasen. Das mitgeführte, gasförmige Arsen resublimierte an der Glaswand. Um eine möglichst große gekühlte Fläche zu realisieren, wurde ein Einfüllrohr (**e1**, Länge = 19 cm, $\varnothing = 1.4$ cm) angebracht, das fast bis zum Boden des Schlenkgefäßes reicht. Außerdem wurde die Auslassöffnung (**e2**) für das Argongas so weit oben wie möglich angesetzt. Mit einem Silikonschlauch wurde das Argon durch zwei Waschflaschen gefüllt mit Paraffinöl geleitet, um letzte Arsenspuren abzutrennen. Die beschriebenen

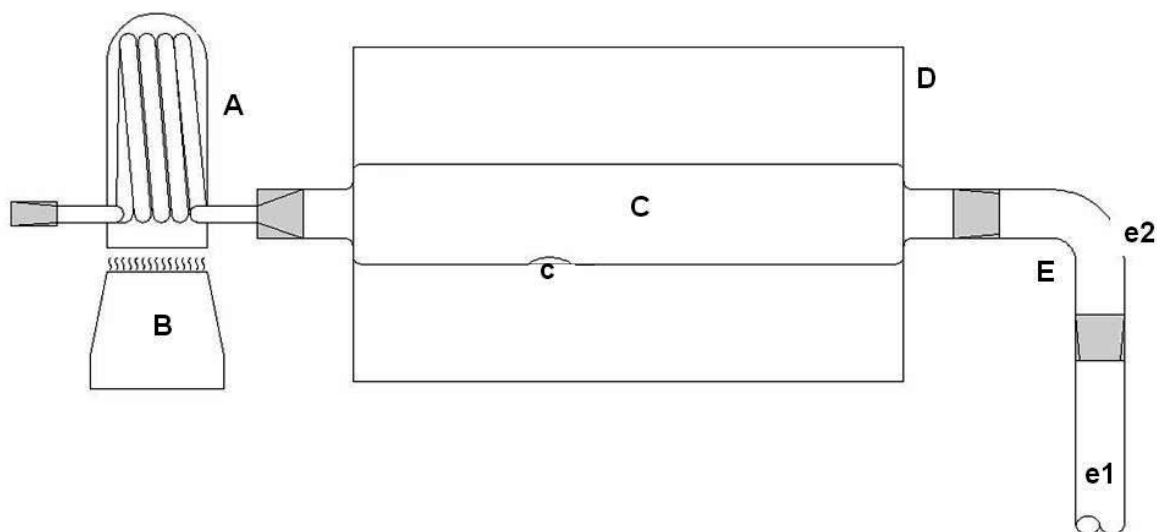
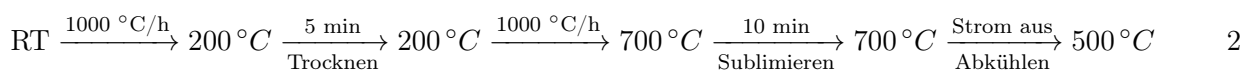


Abb. 3.3.: Apparatur zur Darstellung von gelben Arsen

Teile der Apparatur befanden sich allesamt in einem Digestorium. Um den Argonfluss während des Versuchsvorgangs zu überwachen, wurde ein Blasenähler gefüllt mit Paraffinöl außerhalb angebracht. Eine Schlauchverbindung durch die Digestoriumwand leitete den Argonstrom nach den Waschflaschen zum Flusszähler und danach in die Abluftöffnung des Digestoriums. Dadurch konnte die Reaktion unter maximalem Lichtausschluss und maximaler Sicherheit durchgeführt werden. Mit diesem Aufbau wurden folgende Bedingungen realisiert:

- Der Trägergasstrom wurde über die Sublimationstemperatur von grauem Arsen ($616\text{ }^{\circ}\text{C}^{[61]}$) erhitzt, um ein Resublimieren des gelben Arsens im Strom zu vermeiden.
- Das Übergangsstück (E) wurde möglichst hoch erhitzt, um ein Resublimieren an selben zu verhindern.
- Die Apparatur konnte durch Anbringen eines Korkens bei e2 verschlossen und vor Versuchsbeginn evakuiert und mit Argon geflutet werden, um ein möglichst inertes Arbeiten zu gewährleisten.
- Durch möglichst große Durchmesser der Glasleitungen wurde ein hoher Argonfluss erreicht. Deshalb wurde bei e2 auch auf einen Hahn verzichtet.
- Zum Beschicken der Apparatur mit As_{grau} wurde ein Edstahlschiffchen verwendet, welches mit einem speziellen Glasgefäß (Abbildung 3.4) von der Handschuhbox zur Apparatur gebracht wurde. Damit war ein inertes Beschicken möglich.
- Mit dem gewählten Temperaturprogramm (2) des Röhrenofens (D) wurde das graue Arsen ausreichend vorgetrocknet und schnellstmöglich sublimiert. Die schnelle Abkühlphase räumte ein ausreichendes Zeitfenster ein, um das Reaktionsgefäß an der Ammoniakanlage (siehe Kapitel 2.2.1.) mit Lösemittel zu beschicken, bevor sich das gelbe Arsen umgewandelt hatte.



2

Bei 200 °C wurde das graue Arsen fünf Minuten getrocknet. Dann wurde auf 700 °C erhitzt und sublimiert. Nach zehn Minuten wurde der Heizstrom am Röhrenofen abgestellt und nach weiteren zehn Minuten konnte das Reaktionsgefäß bei ~500 °C von der Anlage abgetrennt werden.

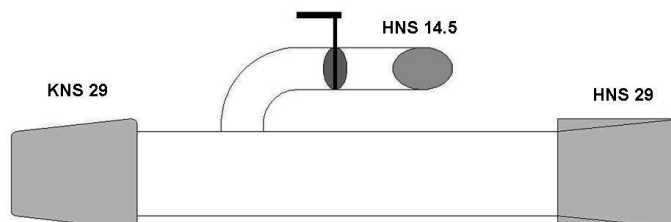


Abb. 3.4.: Apparatur zum Beschicken mit As_{grau}

3.1.2. Verbindungen

Ausgangsverbindungen

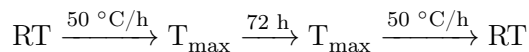
Hier werden die Ausgangsverbindungen aufgeführt, die nicht selbst dargestellt bzw. aufgereinigt wurden. (Tabelle 3.3).

Verbindung	Quelle
N-Methylimidazol	Arbeitskreis König
1-Brombutan	Arbeitskreis König
NaBF ₄	am Arbeitskreis
[Co(CO) ₄] ₂	Arbeitskreis Scheer
[Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₂] (98 %)	Strem Chemicals, Kehl
PPh ₃	Arbeitskreis Scheer
CdCl ₂ (99 %)	Fa. ABCR, Karlsruhe
PhMgCl (2 M in THF)	Fa. Sigma-Aldrich, Taufkirchen
InCl ₃ (99.999 %)	Fa. ABCR, Karlsruhe
PhLi (1.8 M in Bu ₂ O)	Fa. Sigma-Aldrich, Taufkirchen
CuCl (97 %, wasserfrei)	Fa. ABCR, Karlsruhe
MesMgBr (1.0 M in Et ₂ O)	Fa. Sigma-Aldrich, Taufkirchen
ZnCl ₂	am Arbeitskreis
btmsa (99 %)	Fa. Sigma-Aldrich, Taufkirchen
[Cp ₂ TiCl ₂]	Arbeitskreis Scheer
Mg (Pulver)	Arbeitskreis Scheer
Rb ₃ Sb ₇	am Arbeitskreis
K ₃ As ₇	am Arbeitskreis
RbBa ₂ As ₅	Arbeitskreis Röhr, Freiburg ^[62]

Tab. 3.3.: Ausgangsverbindungen zur Eduktsynthese

Hochtemperatursynthese

In Tabelle 3.4 sind die während der Arbeit dargestellten Festkörper aufgelistet. Die angegebene maximale Temperatur (T_{max}) entspricht der Reaktionstemperatur. Es wurde in allen Fällen das gleiche Temperaturprogramm (3) eingehalten.



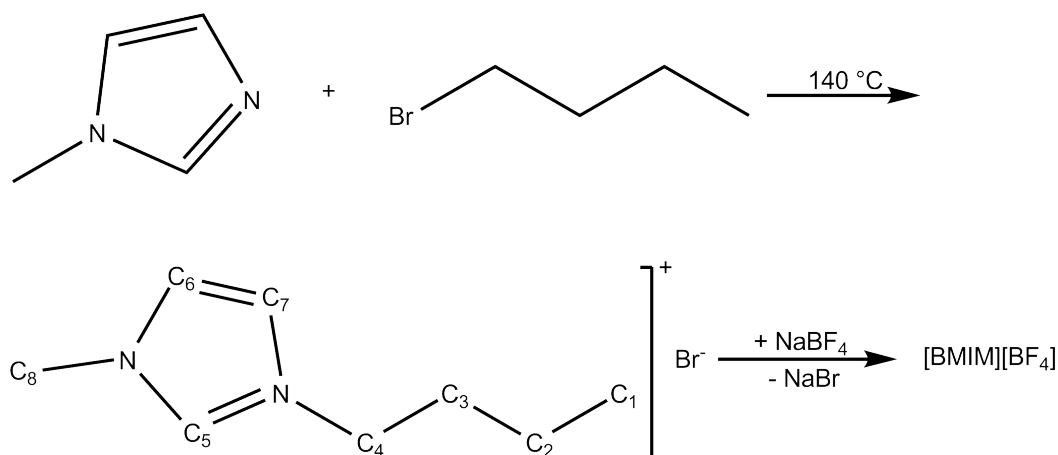
3

Verbindung	T_{max}	Lit.
KP	450 °C	[63]
KAs	450 / 700 °C	[19]
CsAs	450 / 700 °C	[19]
K_5P_4	450 °C	[63,64]
K_5As_4	450 °C	[65]
Cs_4P_6	450 °C	[17]
Li_3As_7	450 °C	[66]
Rb_3As_7	450 °C	[19]
Cs_3As_7	450 °C	[19]
$K_6Rb_6Si_{17}$	450 °C	[67]

Tab. 3.4.: Dargestellte Festkörper

Organische und metallorganische Verbindungen

[BMIM][BF₄]



4

Die Ionische Flüssigkeit N,N-butyl-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat wurde mit einer modifizierten Darstellungsmethode nach der Vorschrift von Ikeda *et al.* [68] dargestellt. Ein 100-mL-

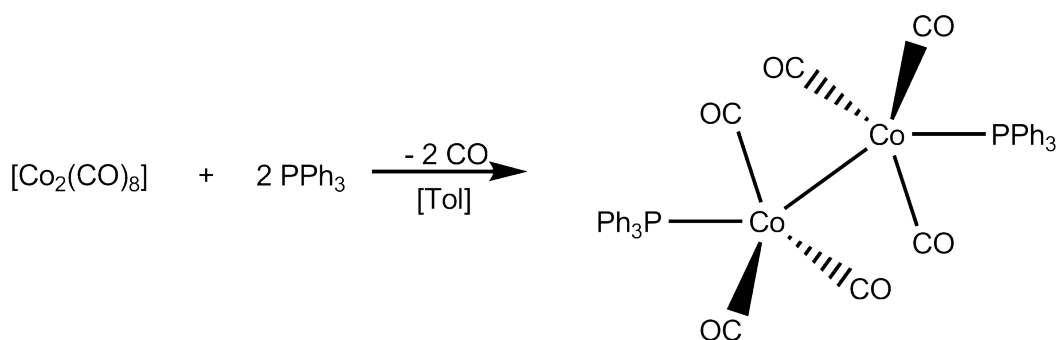
Dreihalskolben mit Hahn wurde mit einem Rührfisch und einem Intensiv-Rückflusskühler versehen. An einem der Hälse wurde eine Kühlfalle angeschlossen. 4.87 mL (4.92 g, 60 mmol) N-Methylimidazol wurden mit 6.44 mL (8.24 g, 60 mmol) 1-Brombutan in den Kolben gegeben und unter starkem Rühren und Kühlwasserlauf mittels Ölbad auf 140 °C erhitzt. Die leicht gelbliche Lösung wurde 15 min bei dieser Temperatur gerührt. 10 min ließ man die Lösung unter Wegnahme des Ölbad abkühlen und erhitze danach nochmals und rührte weitere 15 min bei 140 °C. Die erhaltene hochviskose, goldene Flüssigkeit wurde bei 120 °C über die angebrachte Kühlfalle (gekühlt mit flüssigem N₂) unter dynamischen Vakuum von nicht abreagierten Edukten befreit. Man ließ die Flüssigkeit erkalten und versetzte dann mit 50 mL Aceton. 6.59 g (60 mmol) NaBF₄ wurde zugegeben und die Suspension über Nacht gerührt. Um NaBr abzutrennen, wurde die Ionische Flüssigkeit über eine G3-Fritte mit 3 cm Kieselgurschicht gezogen. Danach wurde Aceton abdestilliert. Man erhielt eine schwach gelbe, bei Raumtemperatur trübe, stark viskose Flüssigkeit [BMIM][BF₄]. Die schwach gelbliche Farbe rührte von [BMIM]Br-Verunreinigungen her. Es wurde eine NMR-Messung des erhaltenen Produktes durchgeführt. Die Ergebnisse stimmten mit Literaturangaben^[69] sehr gut überein.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.83 (t, C₁, 1 H), 1.24 (m, C₂, 2 H), 1.76 (m, C₃, 2 H), 3.86 (s, C₈, 3 H), 4.11 (t, C₄, 2 H), 7.38 (s, C_{6,7}, 2 H), 8.72 (s, C₅, 1 H);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 13.33 (s, C₁), 19.31 (s, C₂), 31.91 (s, C₃), 36.13 (s, C₈), 49.66 (s, C₄), 123.82/122.52 (d, C_{6,7}), 136.05 (s, C₅);

Die nachfolgenden vier metallorganischen Verbindungen wurden an einer mit Stickstoff betriebenen Schutzgasanlage dargestellt. Zur Aufreinigung von N₂ wurde eine Trockenstrecke bestehend aus einem Glasrohr gefüllt mit KOH-Plättchen und einem auf 145 °C beheizten Kupferkatalysator verwendet. Zum Generieren eines dynamischen Vakuums wurde eine Drehschieberölpumpe des Typs Speedovac 2 (Firma Edwards) verwendet. Als Abgriffe dienten hier Kunststoffschläuche.

[Co(CO)₃PPh₃]₂

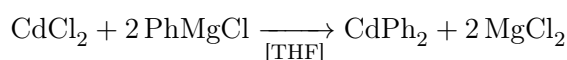


5

[Co(CO)₃PPh₃]₂ wurde in Anlehnung an die Beschreibung von Manning^[70] dargestellt. In einem 500-mL-Zweihalskolben mit Hahn, Magnetprüher, Tropfrichter und Rückflusskühler mit angeschlossenen Überdruckventil (Hg) wurden 3.42 g (10 mmol) [Co₂(CO)₈] in 120 mL Toluol gelöst.

Im Tropftrichter löste man 5.52 g (20 mmol) PPh_3 in 30 mL Toluol. Dazu musste mit einem Föhn leicht erhitzt und mit einem Glasstab gerührt werden. Unter starkem Rühren und Kühlwasserfluss ließ man langsam zutropfen und erhielt eine orange Suspension. Danach wurde 1 h unter Rückfluss gerührt. Dabei erfolgte ein Farbumschlag nach rotbraun. Man ließ über Nacht ohne Rühren auf Raumtemperatur kommen. Ein rotbrauner Feststoff fiel dabei aus. Man dekantierte das Lösemittel ab und trocknete im dynamischen Vakuum. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und erneut getrocknet. Das erhaltene $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ wurde IR-spektroskopisch untersucht. Es wurde entsprechend der verwendeten Vorschrift eine starke Carbonylbande bei $\sim 1950\text{ cm}^{-1}$ erhalten. Zudem ist ein sehr schwacher Peak bei $\sim 2020\text{ cm}^{-1}$ erkennbar, welcher auf Spuren des eingesetzten Eduktkomplexes hinweist^[70].

CdPh_2



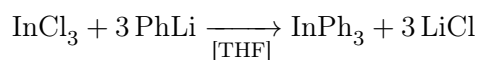
6

Die Vorschrift von Tang und Richey^[71] diente als Anleitung für die Synthese von Diphenylcadmium. In einem 250-mL-Kolben mit Hahn, Magnetprüher und Tropftrichter wurden 6.4 g (35 mmol) CdCl_2 in 40 mL THF gelöst. Man erhielt eine weiße Suspension. In den Tropftrichter wurden 35 mL (70 mmol) 2 M PhMgCl /THF-Lösung gegeben. Nachdem ein Hg-Überdruckventil angeschlossen und Alufolie um den Kolben gewickelt worden war (Lichtempfindlichkeit des Grignardreagenz), tropfte man über 2 h zu. Man rührte über Nacht und zog dann das Lösemittel ab. Das erhaltene Produkt wurde über Nacht am dynamischen Vakuum getrocknet. Nun wurde ein Destillationsfinger anstatt des Tropftrichters angebracht und mittels eines Kryostaten auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Mit einem Ölbad wurde der Kolben auf $140\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. CdPh_2 wuchs 12 h lang an dem Finger auf und konnte dann im Handschuhkasten abgekratzt werden. Eine NMR-Messung wurde am erhaltenen Produkt durchgeführt. Die Ergebnisse stimmten gut mit denen von Tang und Richey^[71] überein.

¹H-NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 7.19 - 7.52 (m);

¹³C-NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 128.37 (s);

InPh_3



7

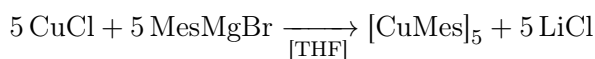
Um InPh_3 darzustellen, wurde auf eine Vorschrift von Leman und Barron^[72] zurückgegriffen, wobei anstatt eines Mesitylgrignard-Reagenzes Phenyllithium verwendet wurde. In einem 250-mL-Kolben mit Hahn, Magnetprüher und Tropftrichter wurden 2 g (9 mmol) InCl_3 in 50 mL THF gelöst. Mit einem Eisbad wurde das Reaktionsgefäß auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und aufgrund der Lichtempfindlichkeit des Lithiumphenyls mit Alufolie umwickelt. Dann füllte man 15 mL (27 mmol) 1.8 M LiPh / Bu_2O -Lösung in den Trichter und ließ langsam zutropfen. Nach der Zugabe ersetzte man den Tropftrichter durch einen Rückflusskühler und refluxierte 2 h. Nach Abkühlen der

Suspension entfernte man das Lösemittel im dynamischen Vakuum und trocknete über Nacht den festen Rückstand. Dieser wurde mit zweimal 25 mL zum Sieden erhitzten n-Hexan in einen 100-mL-Kolben mit Hahn überführt, um das unlösliche LiCl abzutrennen. Nach dem kalten Abdestillieren des Hexans im dyn. Vakuum wurde ein Sublimationsfinger eingesetzt. Dieser wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mittels eines Kryostaten temperiert und InPh_3 bei einer Ölbadtemperatur von $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufsublimiert. Nach Abziehen des Hexans wurde eine NMR-Messung durchgeführt. Neben dem Produkt waren noch schwache Spuren der verwendeten Lösemittel identifizierbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.29 - 7.19 (m, 15 H), 3.67 (t, THF), 1.77 (q, THF), 1.18 (m, n-Hexan), 0.81 (m, n-Hexan);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 128.49 (s), 25.60 (s, THF);

$[\text{CuMes}]_5$



8

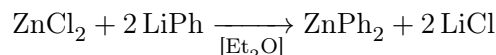
Gemäß einer gemeinsamen Veröffentlichung von Floriani *et al.* und Guastini *et al.*^[73] wurde $[\text{CuMes}]_5$ dargestellt. In einem 250-mL-Doppelwandkolben mit Hahn, Magnetrührer und aufgesetztem 100-mL-Tropftrichter mit Blasenähler (Überdruckventil) wurden 7.9 g (79.8 mmol) CuCl in 140 mL THF gelöst. Der Doppelwandkolben wurde an einen Kryostaten angeschlossen und unter Stickstofffluss auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Der Kolben wurde in Alufolie verpackt (Lichtempfindlichkeit Grignardreagenz) und unter starkem Rühren langsam 79.5 mL (79.5 mmol) 1 M MesMgBr/THF-Lösung zugetropft. Die erhaltene hellbraune Suspension ließ man über Nacht rühren und dabei auf Raumtemperatur kommen. 50 mL p-Dioxan wurden über den Tropftrichter zugetropft und eine weitere Nacht gerührt. Das nun ausgefallene MgClBr wurde abgetrennt, indem die Lösung durch eine G3-Fritte in ein Schlenkrohr überführt wurde. Nachdem THF im dynamischen Vakuum abgezogen wurde, nahm man in 100 mL zum Sieden erhitztem Toluol auf und filtrierte nochmals über eine G3-Fritte. Die nun erhaltene Lösung wurde bei $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwei Tage lang gelagert. Die leicht gelblichen Kristalle wurden nach Abdekantieren des Lösemittels im dynamischen Vakuum getrocknet. Von $[\text{CuMes}]_5$ wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen, welches mit dem der Literaturstelle^[73] sehr gut übereinstimmt. In diesem treten auch die Peaks des Dimers $[\text{CuMes}]_2$ auf, welches in Lösung mit dem Oligomer $[\text{CuMes}]_5$ im Gleichgewicht steht.

$^1\text{H-NMR}$ $[\text{CuMes}]_5$ (CDCl_3): δ [ppm] = 6.67 (s, C_6H_2 , 2 H), 2.21 (s, oMe, 6 H), 2.09 (s, p-Me, 3 H);

$^1\text{H-NMR}$ $[\text{CuMes}]_2$ (CDCl_3): δ [ppm] = 6.74 (s, C_6H_2 , 2 H), 2.74 (s, oMe, 6 H), 2.13 (s, p-Me, 3 H);

$^{13}\text{C-NMR}$ $[\text{CuMes}]_5$ (CDCl_3): δ [ppm] = 126.20 (s), 29.00 (s, THF), 21.48 (s, Tol);

$^{13}\text{C-NMR}$ $[\text{CuMes}]_2$ (CDCl_3): δ [ppm] = 127.04 (s), 29.00 (s, THF), 21.48 (s, Tol);

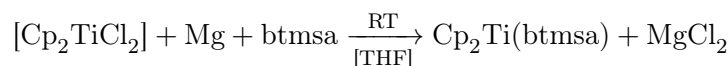
ZnPh₂

9

Diphenylzink wurde in Anlehnung an die Veröffentlichung von Curtin und Tventen^[74] dargestellt. In ein Schlenkrohr mit Hahn, Magnetprüher und Tropftrichter wurden 8.8 g (64.6 mmol) wasserfreies ZnCl₂ in 20 mL Diethylether gelöst. Die erhaltene milchige Suspension wurde mit einem Eisbad auf 0 °C temperiert. 50 mL (90 mmol) einer 1.8 M LiPh/ⁿBu₂O-Lösung wurden unter starkem Rühren langsam zugetropft. Die Lösungsmittel wurden im dynamischen Vakuum abgezogen und der Trichter danach durch einen Sublimationsfinger ersetzt. Mit einem Kryostaten wurde der Finger auf -20 °C temperiert. Das Schlenkrohr wurde in einem Röhrenofen auf 140 °C erhitzt und Diphenylzink im dynamischen Vakuum sublimiert. Das Produkt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Neben Diphenylzink sieht man im ¹H-NMR-Spektrum noch Phenyllithium und Ether. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind diese nicht zu erkennen.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.55 - 7.35 (m, ZnPh₂), 7.20 (s, LiPh), 3.64 (s, Et₂O), 1.18 (s, Et₂O);

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 135.14 (s);

[(btmsa)TiCp₂]

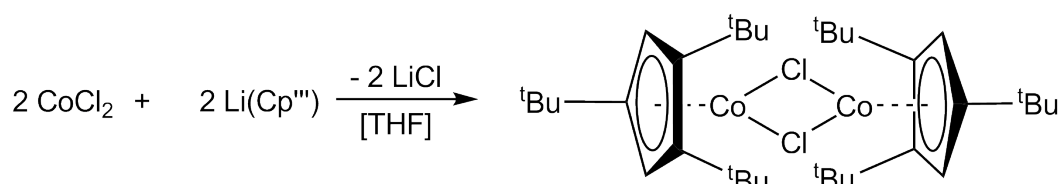
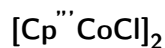
10

Der side-on-Komplex Bis-(trimethylsilyl)arsin-bis-cyclopentadienyl-Titan(II) wurde nach der Vorschrift von Rosenthal, Görls und Vol'pin *et al.*^[75] synthetisiert. In einem 100-mL-Kolben mit Hahn und Magnetprüher wurden 2 g (8.0 mmol) Dichlorotitanocen mit 0.2 g (8.2 mmol) Magnesiumpulver eingewogen. 50 mL THF wurden zugespritzt und für 3 h gerührt. Die anfangs dunkelrote Lösung verfärbte sich dabei nach dunkelgrün. 1.84 mL (8.2 mmol) btmsa wurden zugespritzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde das Lösemittel im dynamischen Vakuum abgezogen. Der feste, grün-gelbe Rückstand wurde mit einem Metallspatel aufgebrochen und zerkleinert. Ein Sublimationsfinger wurde eingesetzt und nochmals über Nacht getrocknet. Kühlwasser wurde am Sublimationsfinger angeschlossen und bei einer Öltemperatur von 60 °C langsam im dynamischen Vakuum sublimiert. In der Handschuhbox konnte das gelbe Produkt abgelöst werden. Es wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen stimmen sehr gut mit den Literaturdaten^[75] überein. Das Integral unter dem respektiven Methylsilylpeak zeigt aber, dass nicht abreagiertes btmsa neben dem Komplex vorliegt (Verhältnis Komplex:btmsa ~ 1:1.44).

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 6.62 (s, Cp, 10 H), 0.20 (s, Me-Si, 44 H);

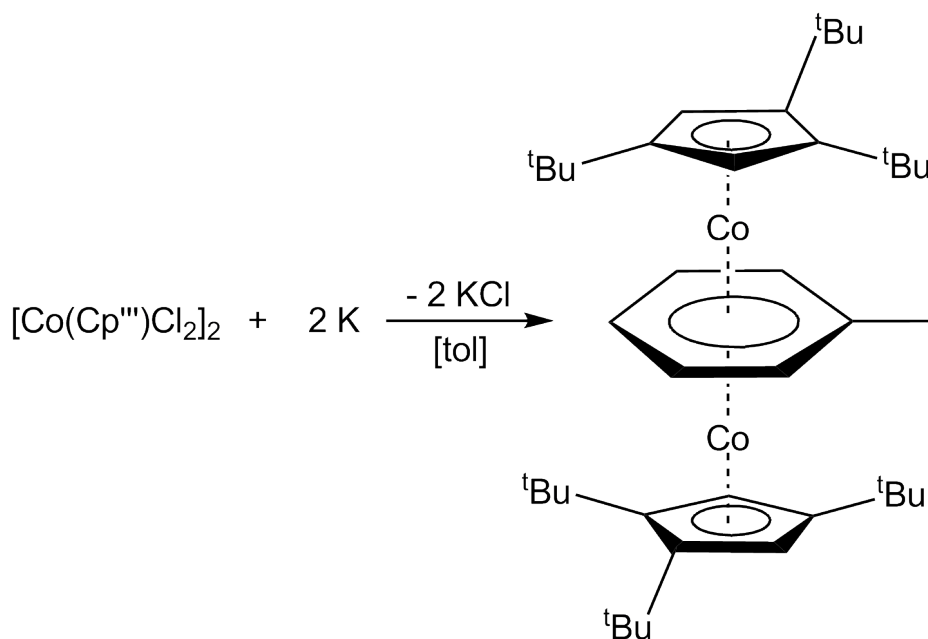
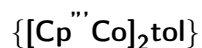
¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 241.77 (s, C≡C), 120.31 (Cp, s), 0.11 (s, Me-Si);

Die folgenden Komplexverbindungen wurden von Christian Grassl (AK Scheer, Universität Regensburg) dargestellt. Die Literaturvorschriften, welche für die Synthesen herangezogen wurden, sind angegeben.



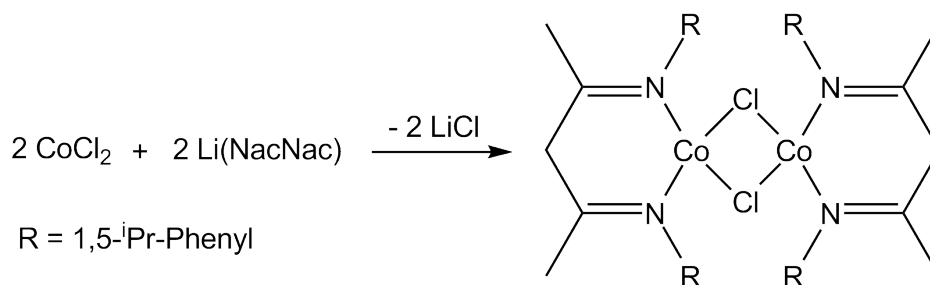
11

Der dimere Cobalt(II)-Komplex wurde nach einer Vorschrift von Frank Baumann^[76] aus einer Reaktion von CoCl_2 mit $\text{Li}(\text{tBu}_3\text{C}_5\text{H})$ in THF erhalten.



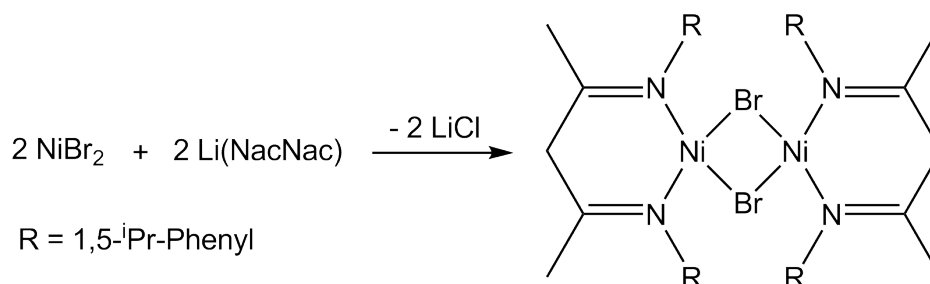
12

Aus $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{CoCl}]_2$ wurde mittels Reduktion mit elementarem Kalium in THF der Cobalt-Tripel-deckerkomplex dargestellt^[77].

$[(\text{NacNac})\text{CoCl}]_2$ 

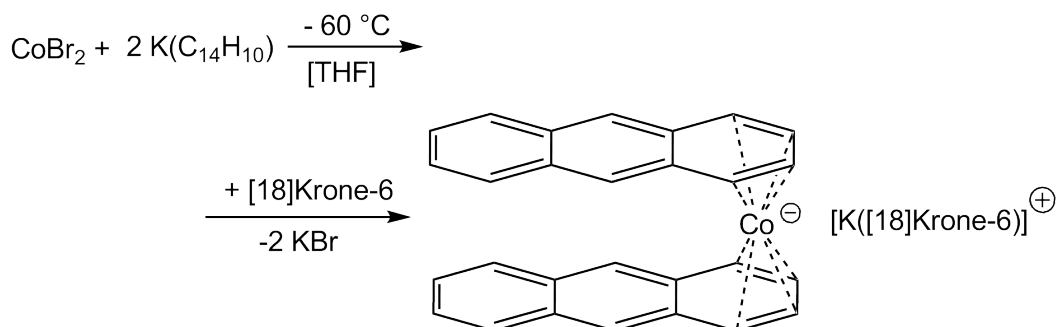
13

$[(\text{NacNac})\text{CoCl}]_2$ wurde nach einer Vorschrift von Gao Wei hergestellt^[78].

 $[(\text{NacNac})\text{NiBr}]_2$ 

14

Der dimere β -Diketiminato-Nickel(II)bromid-Komplex wurde durch Reaktion von $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ mit $\text{Li}(\text{NacNac})$ in Toluol synthetisiert^[79].

 $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][\text{Co}(\text{An})_2] \cdot 2 \text{THF}$ 

15

Durch Umsetzung von CoBr_2 mit $\text{K}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})$ in Gegenwart von $[\text{18}]\text{Krone-6}$ in THF wurde der Di-Anthracenidcobalt(I)-Komplex^[80] erhalten.

3.2. Nortricyclan-analoge homoatomare Heptapnikogenide

3.2.1. Einleitung

Eines der stabilsten und häufigsten Zintl-anionen der Gruppe 15 stellt das Pn_7^{3-} -Anion dar. Ausgehend von den Arbeiten von Peck^[81], Kraus^[82] und Zintl^[8] zwischen 1917 und 1931 war die Existenz eines formal dreifach negativ geladenen Heptapnikogenids lange Zeit bekannt. In den 1970er Jahren wurde die Struktur dieses molekularen Polyanions durch Einkristallstrukturanalysen aufgeklärt^[22–24]. Drei dreibindige Atome als basale Grundfläche sind über drei äquatoriale, zweibindige Atome mit einem dreibindigen, apikalen Atom verbunden (Abbildung 3.5). Isoelektronische, neutrale, molekulare, anorganische Verbindungen sind Pn_4E_3 -Käfige ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

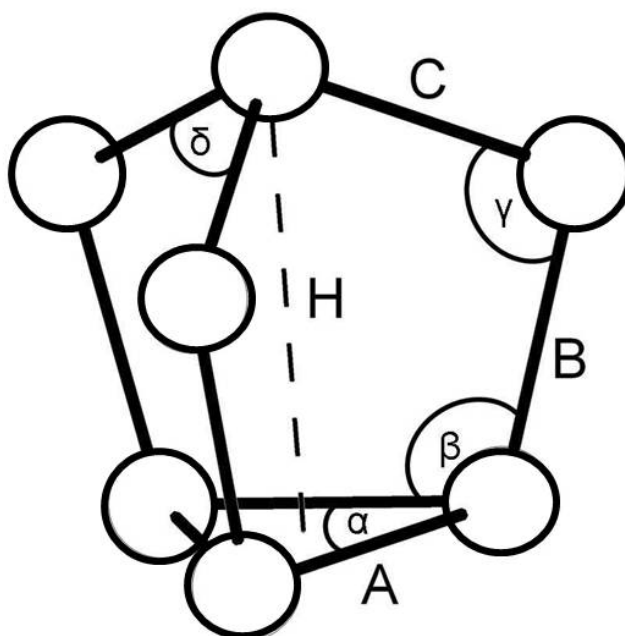


Abb. 3.5.: Nortricyclan-analoge Struktur von Pn_7^{3-}

Ersetzt man alle Pnikogenatome isolobal durch CH_2^- bzw. CH -Gruppen, so ergibt sich die Struktur des Nortricyclans^[83]. Es kann als trigonale Fläche überkappt von einer trigonalen Pyramide oder als dreifach kantenüberkappter Tetraeder beschrieben werden. Die höchste mögliche Punktsymmetrie des Moleküls ist C_{3v} .

Im Allgemeinen lassen sich die Pn_7^{3-} -Käfige als elektronenpräzise $38e^-$ -Cluster bezeichnen. Nur ein Beispiel wurde bisher publiziert, in welchem ein oxidiertes Pn_7^{3-} -Anion beschrieben wird. In

der Verbindung $[K([2.2.2]-\text{crypt})]_2\text{As}_7 \cdot \text{thf}$ von Sen *et al.*^[84] wird ein Pn_7^{2-} -Radikalanion postuliert. Setzt man anstelle der drei formal negativ geladenen Pnikogenatome drei C=C-Gruppen, gelangt man zum Bullvalen^[85,86]. Die elektronischen Strukturen des Polyanions und des Kohlenwasserstoffs lassen sich sehr gut vergleichen (Abbildung 3.6).

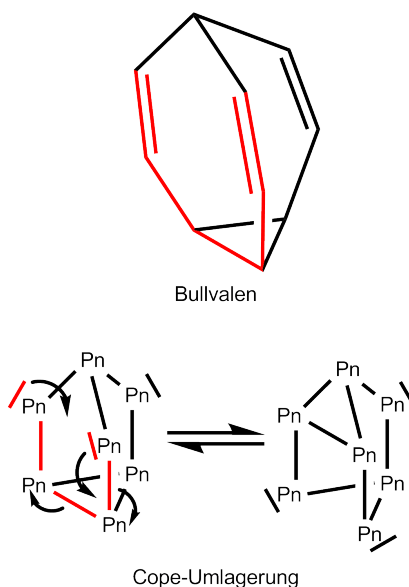


Abb. 3.6.: Elektronische Struktur von Pn_7^{3-}

Der enthaltene Dreiring setzt die Aktivierungsenergie für ablaufende Cope-Umlagerungen herab. Markiert wurde eines der möglichen konjugierten Systeme, die eine Cope-Umlagerung durchlaufen können und wieder das Ausgangsmolekül ergeben (1680 mögliche Valenztautomere). Diese dynamische elektronische Struktur sorgt für eine hohe Stabilität des Moleküls und kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt werden^[26,87].

Um die verschiedenen homo- und heteroatomaren, anionischen, kationischen oder ungeladenen nortricyclan-analogen Käfige vergleichen zu können, benutzt man die Nomenklatur, welche von Schnering einführt^[28]. Die Bindungen zwischen den Atomen der trigonalen Grundfläche werden mit **A**, Bindungen von basalen zu äquatorialen Atomen mit **B** und zwischen äquatorialen Atomen und dem apikalen Atom mit **C** bezeichnet (Abbildung 3.5). Die Winkel werden wie in Tabelle 3.5 beschrieben definiert.

Winkel	Schenkel 1	Schenkel 2
α	A	A
β	A	B
γ	B	C
δ	C	C

Tab. 3.5.: Winkel in nortricyclan-analogen Käfigen

Desweiteren wird die Höhe **H** als Abstand des apikalen Atoms zur trigonalen Grundfläche definiert. Ein Quotient (**Q**) wird berechnet aus der Höhe H und dem arithmetischen Mittelwert aller

Bindungslängen **A** (\mathbf{A}_m). Die formal negativ geladenen äquatorialen Atome der anionischen Spezies stoßen sich durch die Coulombkräfte voneinander ab. Nach dem VSEPR-Modell^[88] benötigen die zwei freien Elektronenpaare dieser Atome zudem mehr Raum als ein freies Elektronenpaar an den dreibindigen Atomen. Daraus resultiert eine Abfolge der Bindungslängen von **A** > **C** > **B** und der Winkel von $\beta > \delta > \gamma > \alpha$. **Q** liegt für die anionischen Käfige bei einem Wert von ~ 1.33 . Die formal negativ geladenen Atome können substituiert werden. Es resultieren also ein- bis dreifach substituierte $\text{R}_x\text{E}_7^{x-3}$ -Käfige ($x = 3 - 1$). Dadurch ändert sich die Abfolge der Bindungslängen nach **A** > **B** > **C** und der Winkel nach $\beta > \delta \sim \gamma > \alpha$ für neutrale E_7 -Käfige.

Vor allem über Hochtemperatur-Festkörpersynthesen und durch Synthesen in geeigneten polaren, aprotischen Lösungsmitteln konnten zahlreiche Verbindungen mit nortricyclan-analogen, homoatomaren Polypnikogeniden dargestellt werden^[29,89]. Da die Stabilität der Element-Element-Bindungen von Phosphor zu Bismut abnimmt, ist der Anteil an Phosphiden innerhalb dieser Verbindungsklasse am größten und nimmt zu den schwereren Homologen hin ab. Von Bismut sind Bi_7^{3-} -Anionen bisher nur in der Gasphase über Massenspektroskopie nachgewiesen worden^[90]. Nach der Jahrtausendwende wurden zahlreiche Synthesewege publiziert, in welchen Pn_7^{3-} -Anionen mit Komplexverbindungen neue pnikogenreiche Komplexe bzw. Übergangsmetall-Pnikogencluster bilden^[29].

Im Folgenden sollen Verbindungen neuer nortricyclan-analoger Polyarsenid- bzw. Polystibanid-ammoniakate vorgestellt werden, welche durch Synthesen in flüssigem Ammoniak erhalten werden konnten.

3.2.2. $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$

Darstellung

Im November 2006 wurden von Tobias Hanauer Rb_4As_6 , das As_6^{4-} -Ringe enthält, und $[\text{18}]\text{Krone}-6$ (100 mg, 0.39 mmol) mit dem Eisenkomplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (10.0 mg, 0.05 mmol) in ein Schlenkrohr eingewogen. Leider konnten in den Aufzeichnungen keine Angaben über die eingesetzte Menge an Arsenid gefunden werden. Vergleicht man den vorliegenden Ansatz mit vorausgehenden Arbeiten, sollte die Masse an verwendeten Arsenid-Festkörper im Bereich von 50 - 200 mg (0.06 - 0.25 mmol) liegen. Darüber wurden ca. 15 mL flüssiger Ammoniak aufkondensiert. Die erhaltene grünlich braune Suspension wurde zwei Jahre bei -40°C gelagert. Aus der nun vorliegenden braunen Lösung konnten rote Kristalle isoliert und charakterisiert werden. Das neue Ammoniakat $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ wurde erhalten.

Röntgenografische Charakterisierung

Die Kristallstrukturrechnung der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ konnte in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) gelöst werden. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome des Kronenethers und des Ammoniakmoleküls wurden mit dem Constraint HFIX konstruiert. Das fehlgeordnete As_7^{3-} -Anion wird von sechs Arsenatomen aufgebaut. Von der Fehlordnung sind fünf Atome betroffen. Da die Fehlordnung durch eine C_2 -Achse generiert wird, wurde für die Atome As(2), As(3), As(4), As(5) und As(6) der Besetzungsfaktor auf 0.5 gesetzt. Diese symmetriebedingte Lagenfehlordnung^[91] konnte dadurch beschrieben werden.

Summenformel	$C_{24}H_{54}O_{12}N_2As_7Rb_3$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1343.54
Kristallfarbe	rot
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	2.008
μ [mm ⁻¹]	8.51
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
a [Å]	26.990(5)
b [Å]	9.931(2)
c [Å]	19.308(4)
α [°]	90
β [°]	120.82(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	4444.5(15)
Z	4
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	8
φ -Inkrement [°]	1.0
φ -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	2600
Θ -Bereich [°]	2.23 - 25.48
R_{int}	0.073
$\pm h, \pm k, \pm l$	-32/32, -11/12, -23/23
Gemessene Reflexe	29444
Unabhängige Reflexe	4112
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	99.3
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.400/0.719
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0509/0.0365
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0867/0.0824
GooF	0.978
Restraints/Parameter	0/242
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.88/-0.86

Tab. 3.6.: Röntgenographische Charakterisierung von [Rb([18]Krone-6)]₂Rb(NH₃)₂As₇

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ enthält ein lagenfehlgeordnetes As_7^{3-} -Polyanion (Abbildung 3.7).

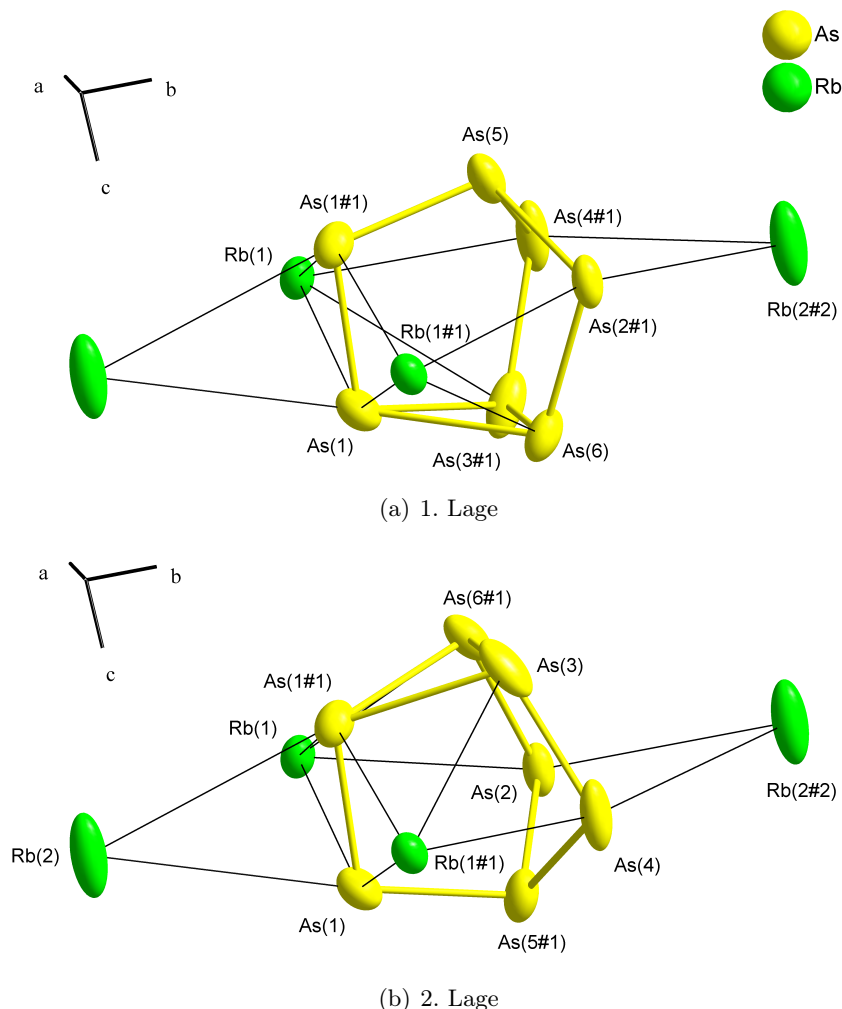


Abb. 3.7.: Lagenfehlgeordnetes As_7^{3-} -Anion der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: As(1)-As(6) 2.672(1), As(1)-As(3#1) 2.601(1), As(6)-As(3#1) 2.490(1), As(1)-As(1#1) 2.329(1), As(6)-As(2#1) 2.345(2), As(3#1)-As(4#1) 2.357(2), As(1#1)-As(5) 2.292(1), As(4#1)-As(5) 2.410(2), As(2#1)-As(5) 2.396(2); As(1)-As(6)-As(3#1) 60.40(3), As(6)-As(1)-As(3#1) 56.31(3), As(6)-As(3#1)-As(1) 63.29(3), As(6)-As(1)-As(1#1) 101.98(3), As(3#1)-As(1)-As(1#1) 102.44(4), As(1)-As(6)-As(2#1) 103.15(5), As(3#1)-As(6)-As(2#1) 104.40(7), As(1)-As(3#1)-As(4#1) 103.02(6), As(6)-As(3#1)-As(4#1) 104.82(7), As(1)-As(1#1)-As(5) 103.40(3), As(3#1)-As(4#1)-As(5) 99.44(6), As(6)-As(2#1)-As(5) 100.24(6), As(1#1)-As(5)-As(4#1) 101.34(5), As(1#1)-As(5)-As(2#1) 103.83(5), As(2#1)-As(5)-As(4#1) 99.77(5);

Symmetrieoperationen: #1= $-x, y, 0.5-z$; #2= $x, 1+y, z$;

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die C_2 -Achse, die der speziellen Lage $4e$ entspricht, generiert aus den sechs Arsenatomen deren Symmetrieäquivalente und vervollständigt so die As_7 -Anionen in den zwei verschiedenen Lagen (Abbildung 3.8).

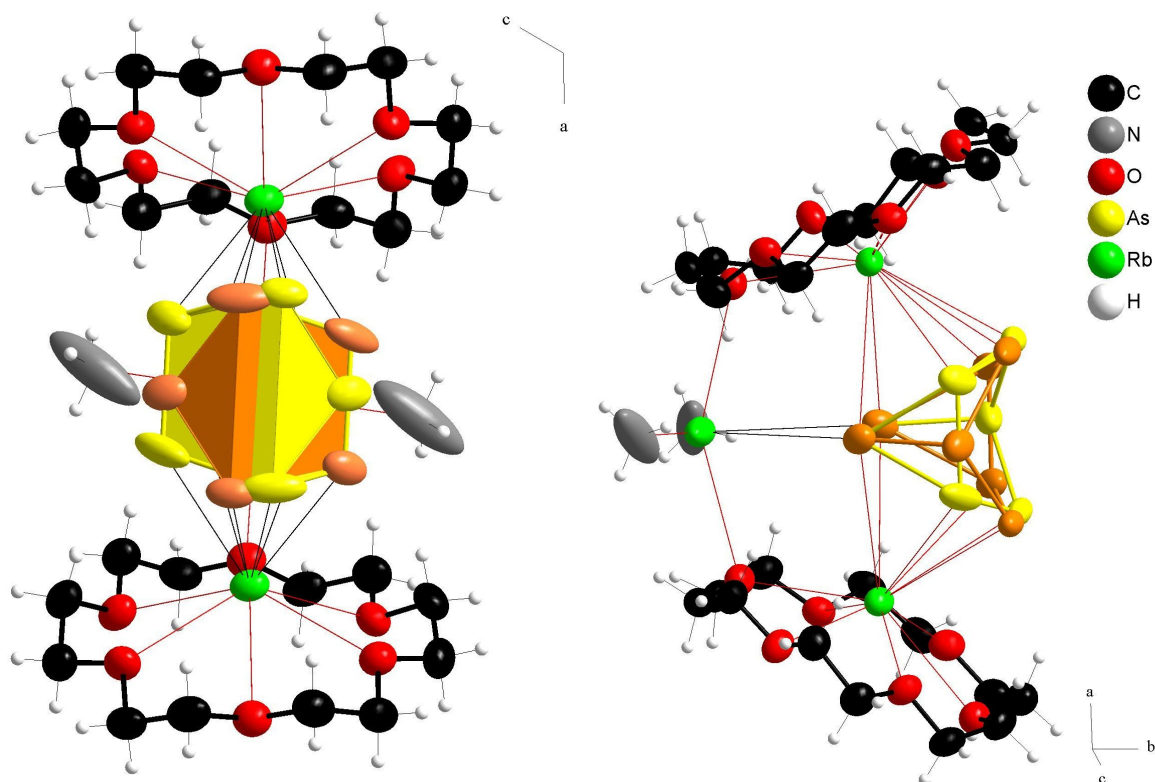


Abb. 3.8.: Lagenfehlordnung des As_7^{3-} -Anions der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Rubidiumkationen. Rb(1) liegt auf einer allgemeinen Lage der Raumgruppe $C2/c$. Es wird von einem Molekül [18]Krone-6 koordiniert (mittlerer Rb–O-Abstand: 3.026(3) Å) und bindet η^4 -artig an das nortricyclan-analoge Polyarsenid (mittlerer Rb–As-Abstand: 3.60(1) Å). Daraus resultiert eine Koordinationszahl von zehn für das Alkalimetall. Rb(2) liegt auf der speziellen Lage $4e$. Es verknüpft jeweils zwei Käfiganionen, indem es an ein äquatoriales und ein basales Arsenatom eines Anions und an zwei äquatoriale Arsenatome eines zweiten bindet. Zwei Ammoniakmoleküle und jeweils ein Sauerstoffatom von zwei Kronenethermolekülen koordinieren ebenfalls an Rb(2), so dass eine Koordinationszahl von acht resultiert. Die Koordinationssphäre der beiden Rubidiumkationen ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

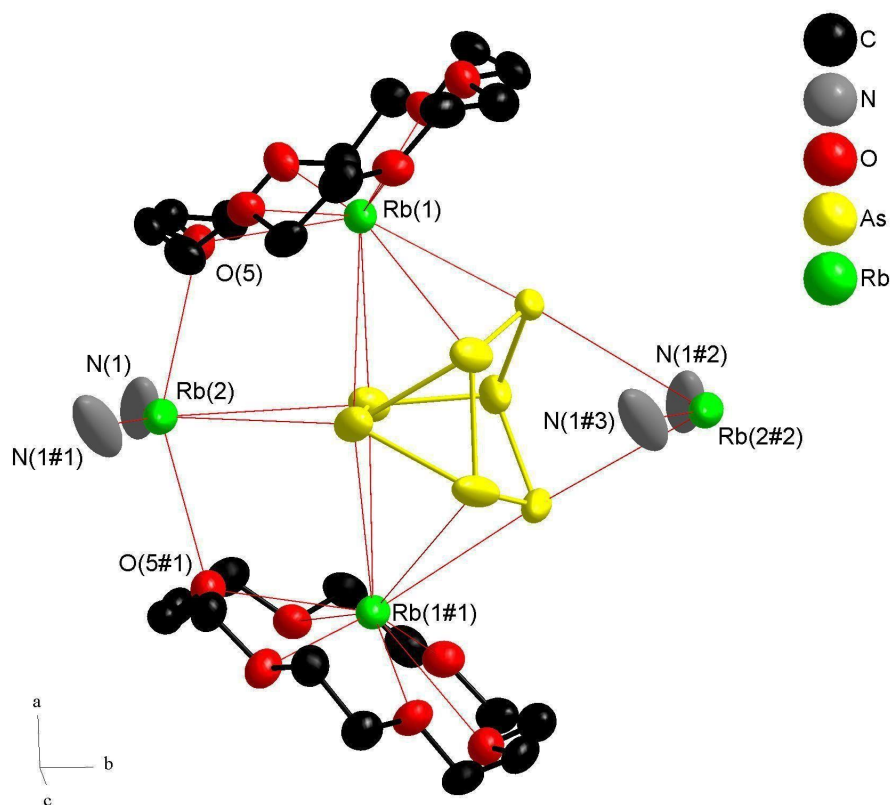


Abb. 3.9.: Rubidiumkationenkoordination der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$

ausgewählte Atomabstände [Å]: Rb(2)-N(1) 3.18(1), Rb(2)-O(5) 3.248(3);
Symmetrieeoperationen: #1= -x, y, 0.5-z; #2= x, 1+y, z; #3= -x, 1+y, 0.5z;
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

Wie bereits beschrieben, werden die einzelnen Anionenkäfige von Rb(2) verknüpft. Es resultieren Stränge, die parallel zur b -Achse orientiert sind (Abbildung 3.10).

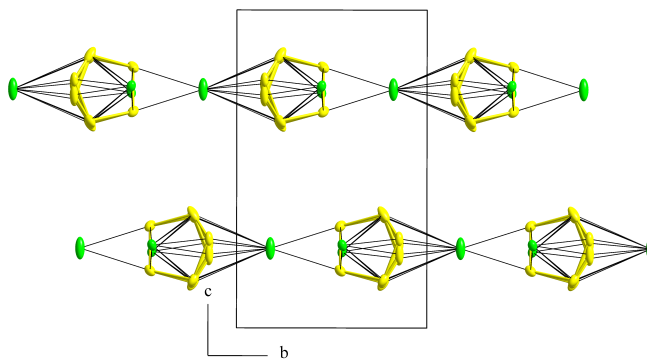


Abb. 3.10.: Rb(2)–As₇-Stränge der Verbindung [Rb([18]Krone-6)]₂Rb(NH₃)₂As₇

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Stickstoff-, Sauerstoff, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

Sehr schwache Wasserstoffbrücken zwischen den an Rb(2) koordinierenden NH_3 -Molekülen und [18]Krone-6-Liganden von benachbarten Strängen verknüpfen diese zu 2-dimensionalen Einheiten (Abbildung 3.11, (a)). Diese sind über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der sich gegenüberliegenden [18]Krone-6-Moleküle der einzelnen 2-dimensionalen Einheiten gepackt (Abbildung 3.11, (b)).

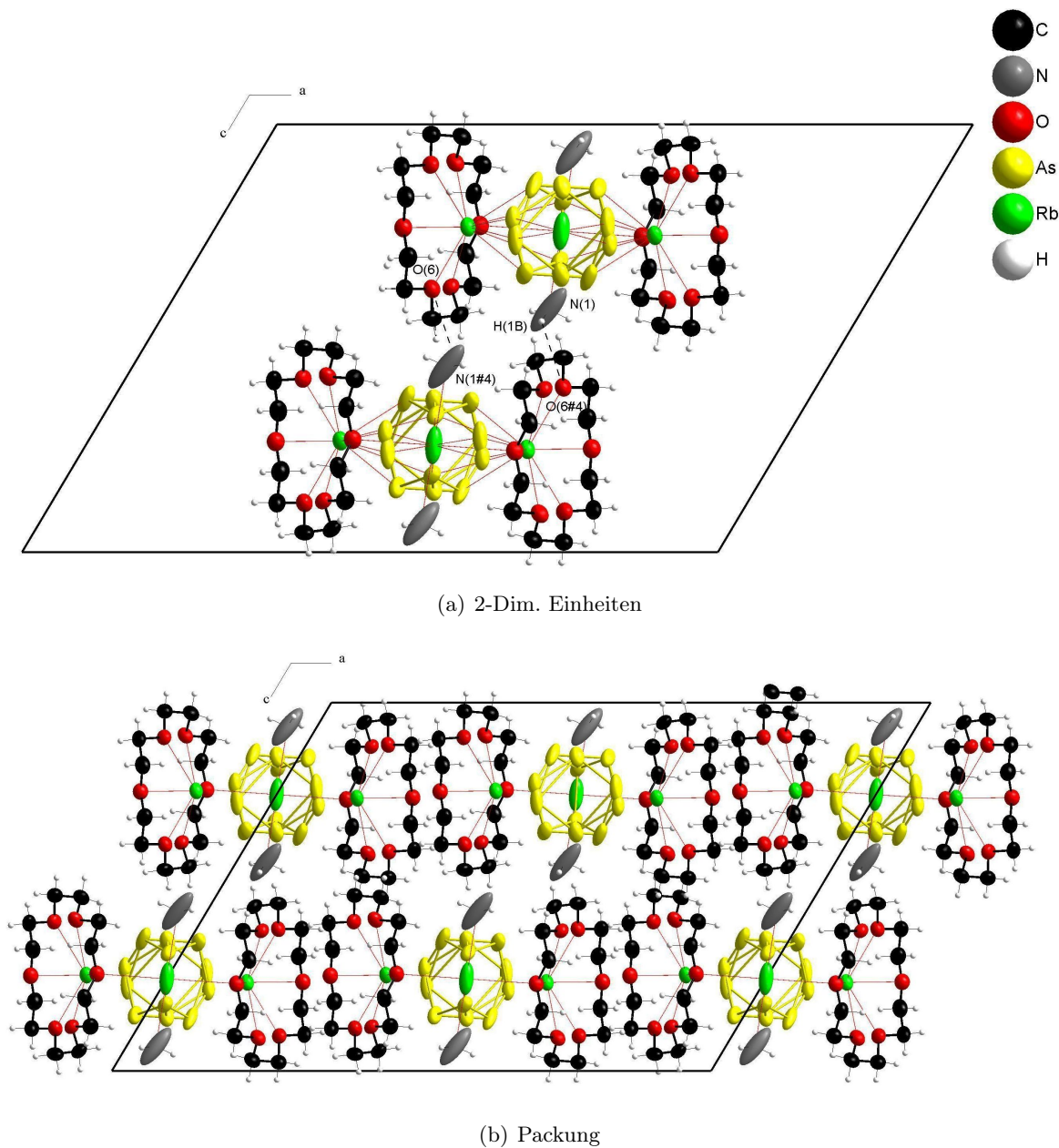


Abb. 3.11.: Strukturmotive der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: $\text{H}(1\text{B})-\text{O}(6\#)$ 3.203, $\text{N}(1)-\text{O}(6\#)$ 3.18(1), $\text{N}(1)-\text{H}(1\text{B})-\text{O}(6\#)$ 139.59;

bei generierten Wasserstoffatomen keine Fehlerangaben; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sind nicht dargestellt

3.2.3. $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{ NH}_3$

Darstellung

Von Tobias Hanauer wurden im Jahr 2005 150 mg (0.20 mmol) RbBa_2As_5 , das As_5^{5-} -Ringe enthält, mit 150 mg [2.2.2]-Kryptand (0.41 mmol) in ein Schlenkrohr eingewogen. Darauf kondensierte er ca. 20 mL Ammoniak. Die resultierende orange-rote Suspension lagerte fünf Jahre lang bei -40°C . Aus dem Ansatz konnten orange, prismenförmige Kristalle isoliert und charakterisiert werden. Es handelte sich um die Verbindung $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{ NH}_3$.

Röntgenografische Charakterisierung

Die Kristallstrukturrechnung dieser Verbindung konnte in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ gelöst werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome der CH_2 -Gruppen des Kryptanden wurden mit dem Befehl HFIX konstruiert. Analog wurden die Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküles generiert, welches das Bariumkation im Chelatligand koordiniert. Die restlichen H-Atome der Kristallammoniakmoleküle konnten nicht aus der Differenzfourieranalyse erhalten werden und auch mit einem Reitermodell konnten keine sinnvollen H-Atompositionen generiert werden.

Beschreibung der Kristallstruktur

Das nortricyclan-analoge As_7^{3-} -Anion der Struktur von $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{ NH}_3$ besitzt C_s Punktsymmetrie. Drei Arsenatome ($\text{As}(4)$, $\text{As}(6)$, $\text{As}(7)$) liegen auf der speziellen Lage $8d$. Die entsprechende Spiegelebene $(-x, -y, \frac{3}{4})$ erzeugt Symmetrieäquivalente der beiden Arsenatome $\text{As}(3)$ und $\text{As}(5)$. Zwei dieser Käfige werden über ein Ba^{2+} -Kation auf der speziellen Lage $4c$ verbrückt. Das $\text{Ba}(2)$ -Atom koordiniert dabei jeweils beide Anionen η^4 -artig. Die Koordinationszahl von elf für das Kation wird von drei Ammoniakmolekülen vervollständigt (Abbildung 3.12). Das zweite Bariumkation ($\text{Ba}(1)$) liegt auf der speziellen Lage $8d$. Es wird von einem [2.2.2]-Kryptand und zwei Ammoniakmolekülen zehnfach koordiniert (Abbildung 3.13). Somit kann die vorliegende Kristallstruktur als Packung von isolierten $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ - und $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2]^{4-}$ -Einheiten angesehen werden. Diese werden von den 31 Ammoniakmolekülen pro Formeleinheit über zahlreiche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen miteinander verbunden. Eine Ansicht der beschriebenen Packung ist in Abbildung 3.14 gezeigt.

Summenformel	$C_{36}H_{186}N_{38}O_{12}As_{14}Ba_3$
Formelmasse [gmol ⁻¹]	2702.31
Kristallfarbe	orange
Kristallform	prismenförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.672
μ [mm ⁻¹]	5.43
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)
a [Å]	29.561(6)
b [Å]	16.687(3)
c [Å]	21.767(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	10738(4)
Z	4
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	13
φ -Inkrement [°]	1.0
φ -Bereich [°]	1 - 354
F_{000}	5168
Θ -Bereich [°]	2.32 - 25.57
R_{int}	0.158
$\pm h, \pm k, \pm l$	-35/35, -20/20, -26/26
Gemessene Reflexe	70896
Unabhängige Reflexe	5230
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	98.8
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.426/0.535
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0988/0.0627
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.1363/0.1256
GooF	1.01
Restraints/Parameter	0/256
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	2.14/-1.42

Tab. 3.7.: Röntgenographische Charakterisierung von [Ba([2.2.2]-crypt)(NH₃)₂]₂[Ba(NH₃)₃(As₇)₂] · 31 NH₃

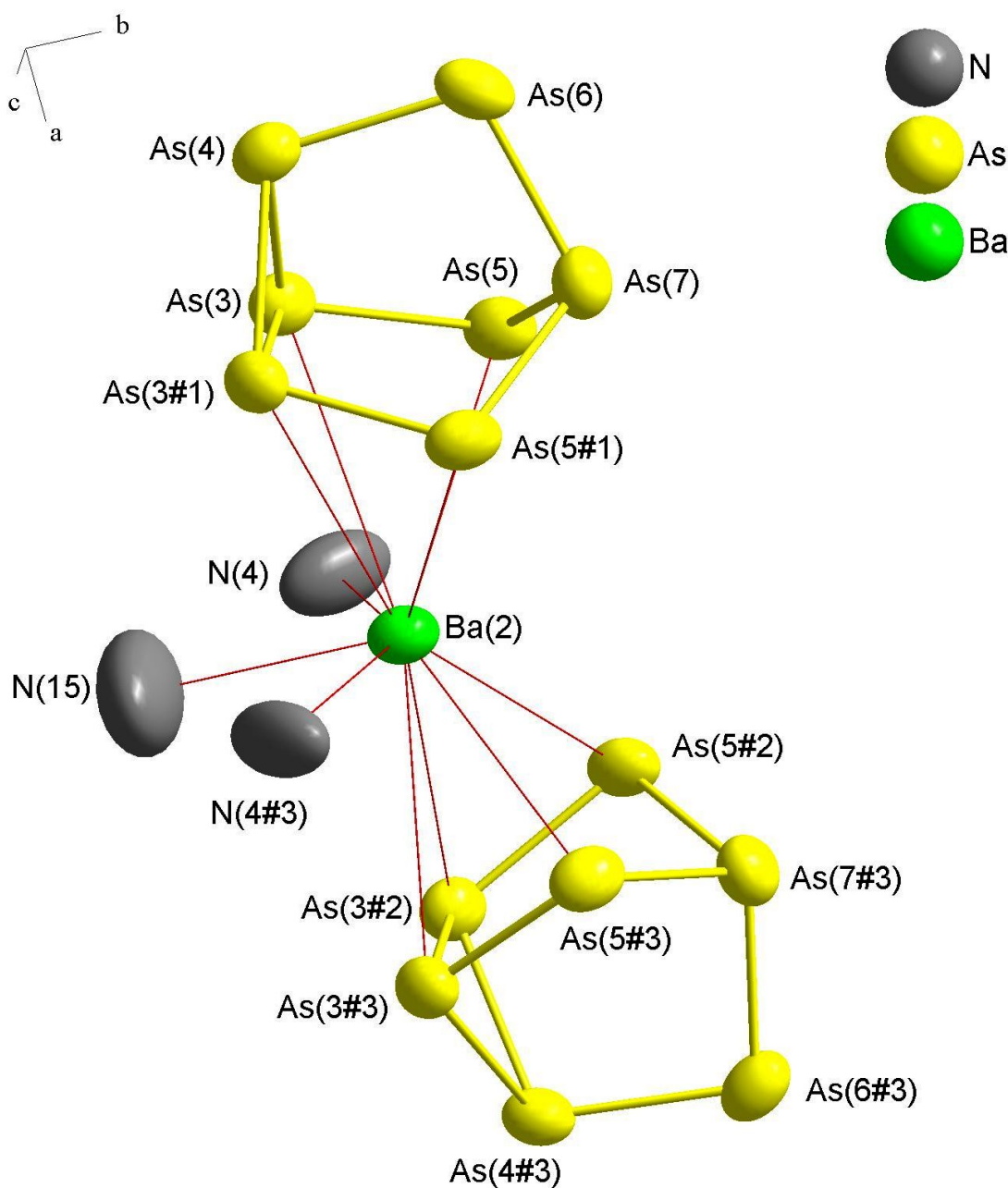


Abb. 3.12.: $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2]^{4-}$ -Einheit der Verbindung $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2][\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: As(3)-As(4) 2.490(2), As(3)-As(3#1) 2.569(2), As(3)-As(5) 2.366(2), As(4)-As(6) 2.358(2), As(5)-As(7) 2.429(2), As(6)-As(7) 2.420(2), Ba(2)-As(5) 3.488(1), Ba(2)-As(3) 3.760(1), Ba(2)-N(4) 2.93(2), Ba(2)-N(15) 2.91(3); As(3)-As(4)-As(3#1) 62.11(6), As(4)-As(3)-As(3#1) 58.95(3), As(3#1)-As(3)-As(5) 103.36(3), As(4)-As(3)-As(5) 105.49(6), As(3)-As(4)-As(6) 106.28(6), As(3)-As(5)-As(7) 99.84(5), As(4)-As(6)-As(7) 98.53(7), As(5)-As(7)-As(5#1) 97.88(7), As(5)-As(7)-As(6) 102.65(6), N(15)-Ba(2)-N(4) 68.9(4), N(4)-Ba(2)-N(4#1) 137.7(8), As(5)-Ba(2)-As(5#1) 63.33(4), N(4)-Ba(2)-As(5) 70.8(3), N(15)-Ba(2)-As(5) 116.43(3), N(4)-Ba(2)-As(3) 68.26(2), N(15)-Ba(2)-As(3) 81.76(3);

Symmetrioperationen: #1= x, y, 1.5-z; #2= 1-x, y, z; #3= 1-x, y, 1.5-z;

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht dargestellt

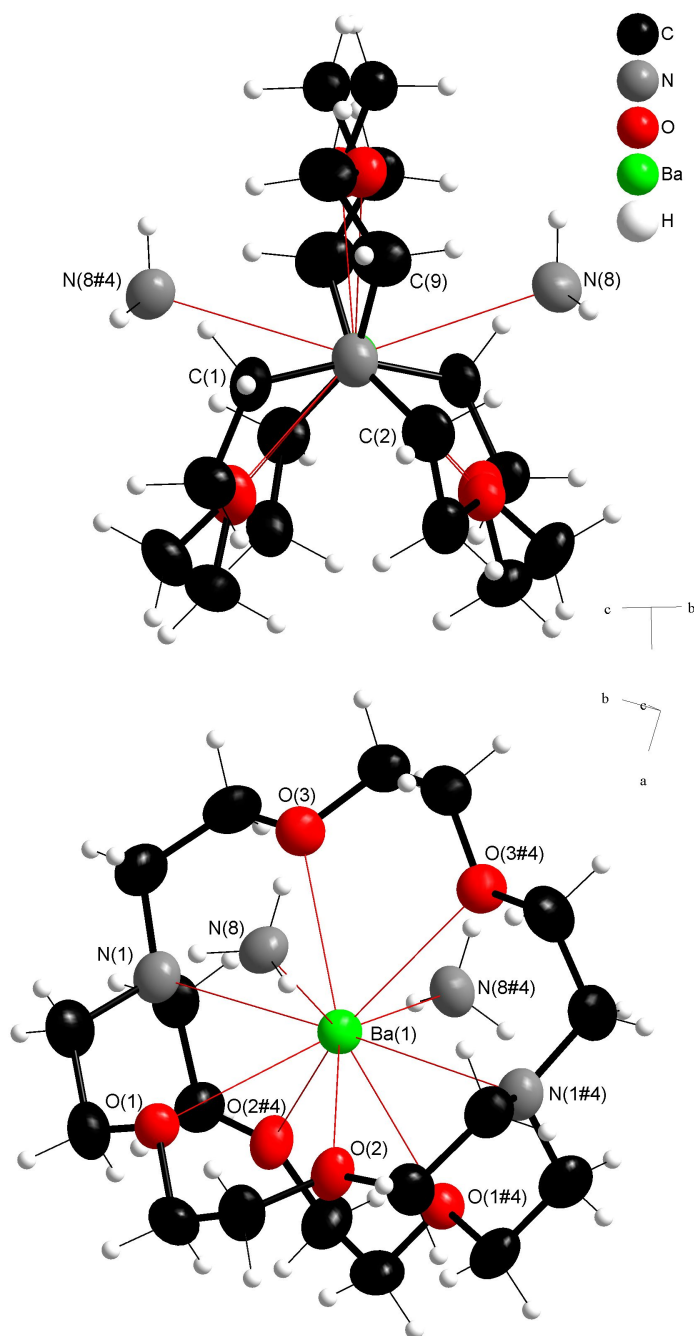


Abb. 3.13.: $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2]$ -Einheit der Verbindung $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{NH}_3$
 ausgewählte Atomabstände [\AA] und Bindungswinkel $^\circ$: $\text{Ba}(1)\text{-O}(1)$ 2.911(6), $\text{Ba}(1)\text{-O}(2)$ 2.828(6), $\text{Ba}(1)\text{-O}(3)$ 2.827(6),
 $\text{Ba}(1)\text{-N}(1)$ 2.971(8), $\text{Ba}(1)\text{-N}(8)$ 2.856(8); $\text{O}(1)\text{-Ba}(1)\text{-O}(\#1)$ 97.5(2), $\text{O}(2)\text{-Ba}(1)\text{-O}(\#2)$ 100.7(3), $\text{O}(3)\text{-Ba}(1)\text{-O}(\#3)$
 59.8(3), $\text{N}(8)\text{-Ba}(1)\text{-N}(8\#1)$ 144.4(3), $\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(2)$ 112.8(7), $\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(9)$ 109.3(7), $\text{C}(2)\text{-N}(1)\text{-C}(9)$ 108.5(8);
 Symmetrieoperationen: $\#4 = x, -y, 1-z$; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

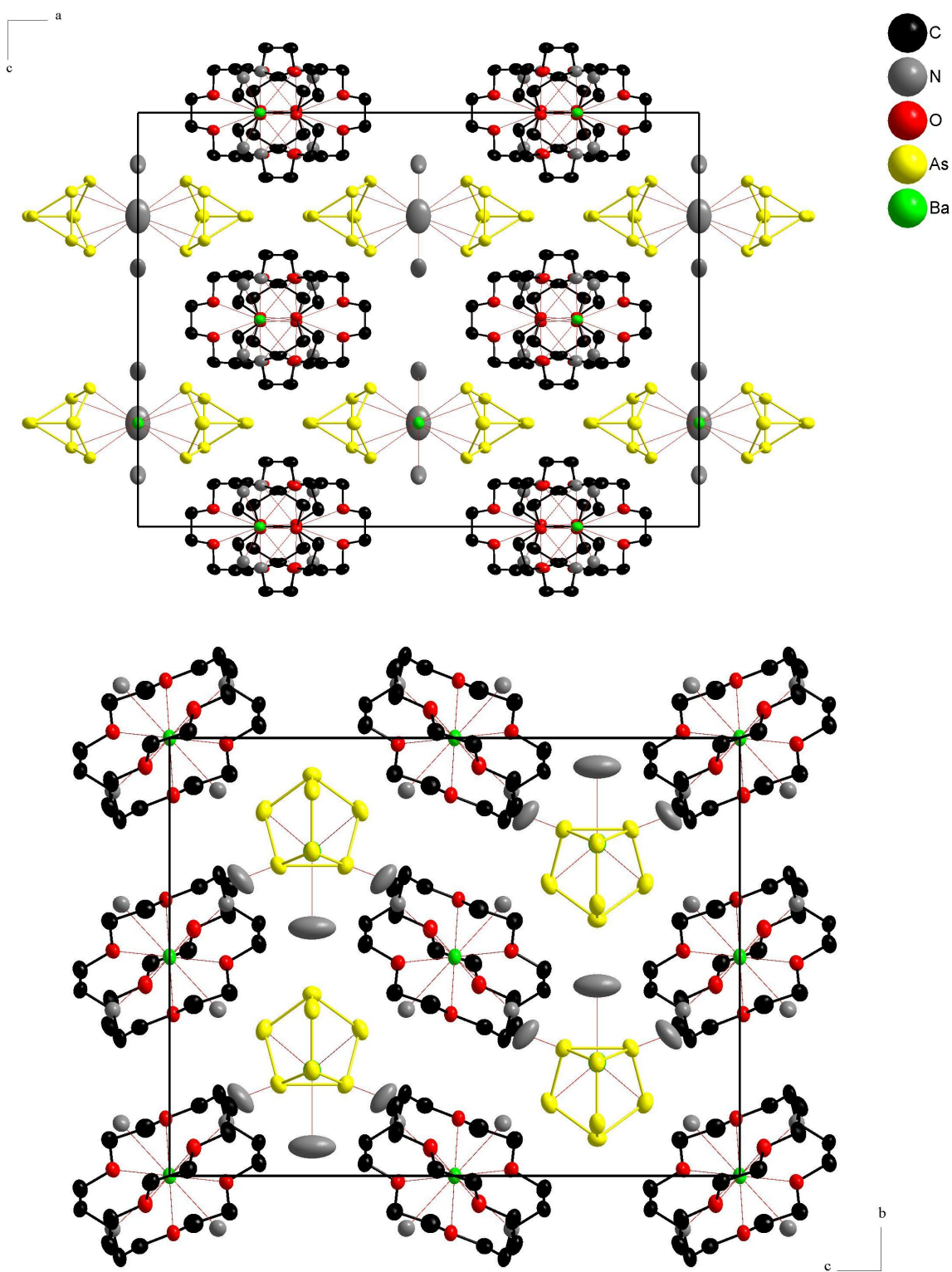


Abb. 3.14.: Packung der Verbindung $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{NH}_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und Stickstoffatome, die nicht an Barium koordinieren, nicht dargestellt

3.2.4. $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{NH}_3$

Darstellung

Es wurden 173 mg Rb_3Sb_7 (0.16 mmol), 100 mg $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.16 mmol) und 41 mg $[\text{18}]\text{Krone}-6$ (0.16 mmol) in ein Schlenkrohr eingewogen. Darauf wurden etwa 15 mL Ammoniak aufkondensiert, worauf man eine hellbraune Suspension erhielt. Bei -40°C wurde die Lösung drei Monate lang gelagert. Aus der erhaltenen dunkelbraunen Suspension konnten klare, braune Kristalle von $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{NH}_3$ isoliert und charakterisiert werden.

Röntgenografische Charakterisierung

Die Kristallstrukturlösung erfolgte in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Absorptionskorrektur wurde numerisch durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die H-Atome der drei Kronenethermoleküle sowie der vier Ammoniakmoleküle wurden mit einem Reitermodell (HFIX) konstruiert.

Beschreibung der Kristallstruktur

$[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{NH}_3$ ist isostrukturell zu der Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{NH}_3$, die von Tobias Hanauer in seiner Promotion beschrieben wurde^[92]. Alle Atome liegen auf allgemeinen Lagen der Raumgruppe $P2_1/n$. Jedes Rubidiumkation wird von einem Molekül $[\text{18}]\text{Krone}-6$ koordiniert. Der mittlere Rb–O-Abstand beträgt $3.056(6) \text{ \AA}$. Zudem koordiniert jedes Alkalimetall η^4 -artig an das Sb_7 -Anion (Mittelwert Rb–Sn = $4.072(1) \text{ \AA}$). Daraus ergibt sich eine Koordinationszahl von zehn pro Rubidiumkation. Das nortricyclan-analoge Polyanion bildet durch die direkte Koordination an alle drei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]$ -Komplexe $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7$ -Einheiten aus. Die vier Ammoniakmoleküle pro Formeleinheit liegen zwischen den drei Kronenethermolekülen (Abbildung 3.15). Über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen interagieren Ammoniakmoleküle und Kronenether unterschiedlicher Einheiten miteinander. Die Struktur kann somit als Packung von isolierten $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7$ -Einheiten bezeichnet werden, welche in Abbildung 3.16 dargestellt ist.

Summenformel	$C_{36}H_{84}O_{18}N_4Rb_3Sb_7$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1963.68
Kristallfarbe	braun
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.976
μ [mm ⁻¹]	5.08
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [Å]	15.012(3)
b [Å]	17.489(4)
c [Å]	25.149(5)
α [°]	90
β [°]	91.10(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	6601(2)
Z	4
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge[Å]	0.71073
Temperatur[°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min.]	10
φ -Inkrement [°]	0.9
φ -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	3736
Θ -Bereich [°]	1.95 - 25.47
R_{int}	0.091
$\pm h, \pm k, \pm l$	-18/18, -21/21, -30/30
Gemessene Reflexe	12127
Unabhängige Reflexe	7265
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	99.2
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.453/0.648
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0571/0.0314
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0791/0.0770
GooF	0.81
Restraints/Parameter	0/619
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.51/-0.74

Tab. 3.8.: Röntgenographische Charakterisierung von [Rb([18]Krone-6)]₃Sb₇ · 4 NH₃

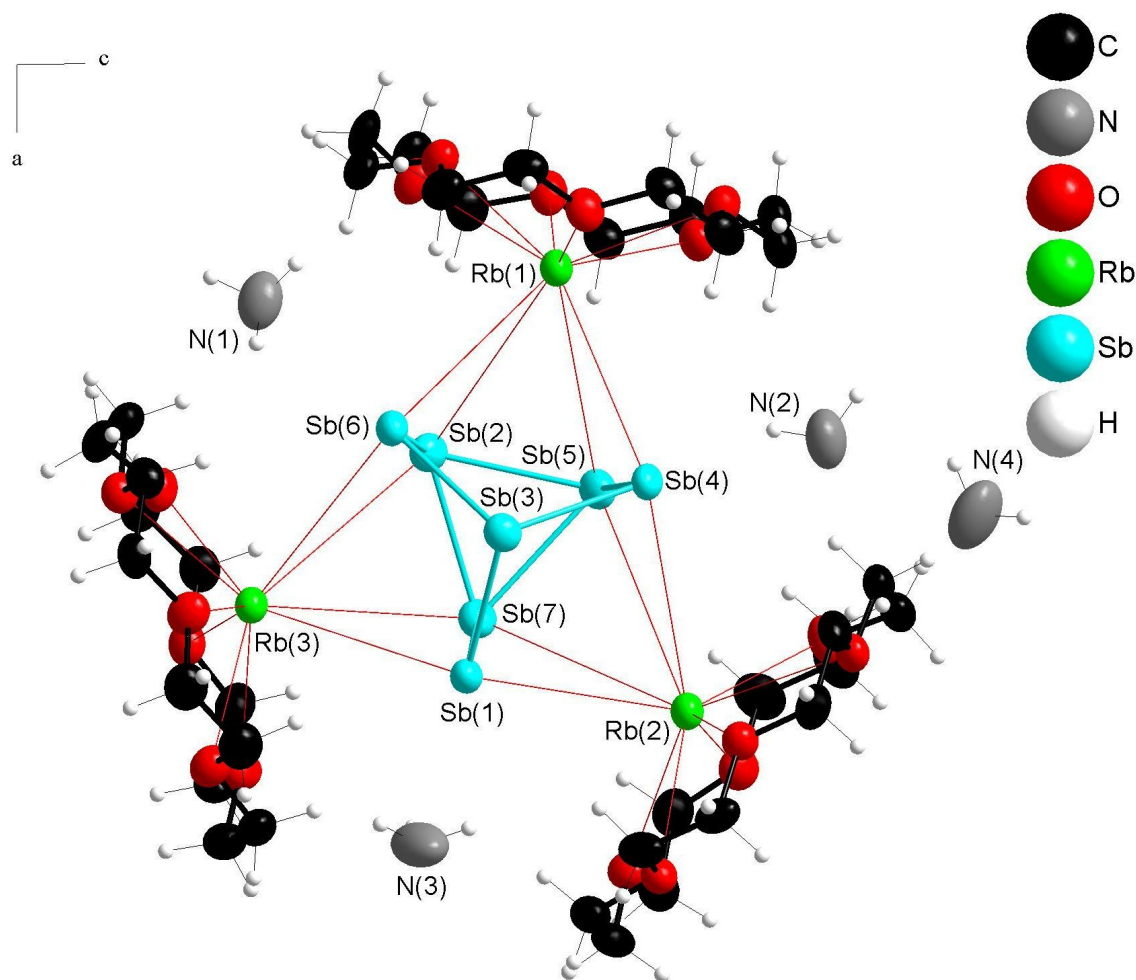


Abb. 3.15.: Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Sb(2)-Sb(7) 2.879(1), Sb(2)-Sb(5) 2.869(1), Sb(5)-Sb(7) 2.930(1), Sb(2)-Sb(6) 2.748(1), Sb(5)-Sb(4) 2.759(1), Sb(7)-Sb(1) 2.765(1), Sb(3)-Sb(1) 2.809(1), Sb(3)-Sb(4) 2.822(1), Sb(3)-Sb(6) 2.754(1); Sb(5)-Sb(2)-Sb(7) 61.29(3), Sb(7)-Sb(5)-Sb(2) 59.53(2), Sb(5)-Sb(7)-Sb(2) 59.18(2), Sb(6)-Sb(2)-Sb(5) 106.30(2), Sb(6)-Sb(2)-Sb(7) 105.52(2), Sb(4)-Sb(5)-Sb(7) 105.36(2), Sb(4)-Sb(5)-Sb(2) 104.34(2), Sb(1)-Sb(7)-Sb(2) 104.33(2), Sb(1)-Sb(7)-Sb(5) 105.55(2), Sb(2)-Sb(6)-Sb(3) 98.62(2), Sb(5)-Sb(4)-Sb(3) 98.63(2), Sb(7)-Sb(1)-Sb(3) 98.58(2), Sb(1)-Sb(3)-Sb(4) 102.84(3), Sb(1)-Sb(3)-Sb(6) 101.18(2), Sb(4)-Sb(3)-Sb(6) 101.67(2);
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

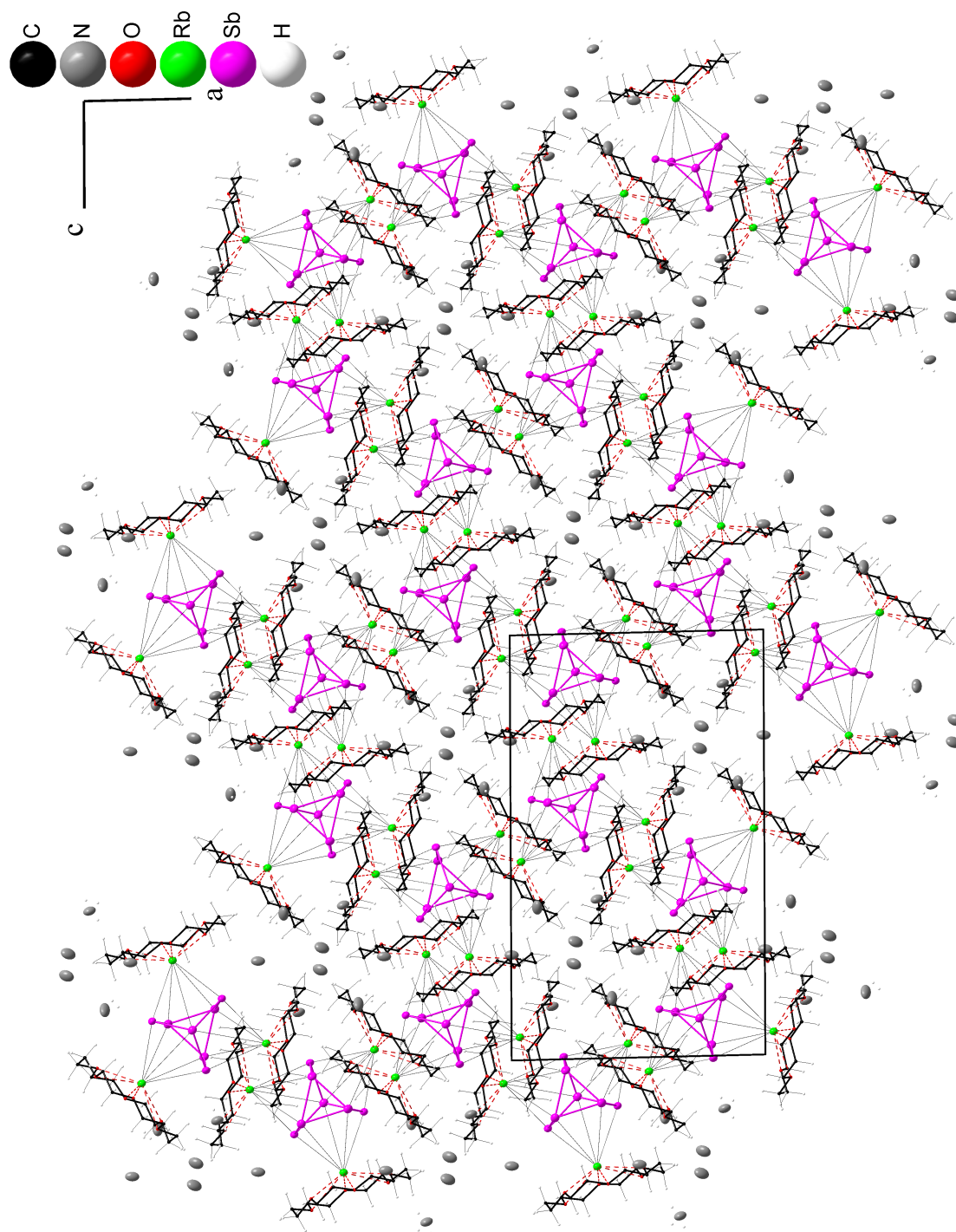


Abb. 3.16.: Packung der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Ammoniakmoleküle nicht dargestellt; Kronenethermoleküle nur als Stabmodelle abgebildet;

3.2.5. Zusammenfassung und Diskussion

Mit $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2][\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{ NH}_3$, $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{ NH}_3$ und $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ konnten drei neue Verbindungen mit nortricyclan-analogen Polyarsenid- bzw. Polystibanid als Anionkomponente charakterisiert werden.

Der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ vergleichbare Ammoniakate sind $[\text{NMe}_4]\text{Rb}_2\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ ^[93] und $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8 \text{ NH}_3$ ^[94]. Während im ersten Fall Rb_3As_7 ^[19] mit einem NMe_4X -Salz (X= Halogen) in flüssigem Ammoniak gelöst wurde, stellte man letzteres durch Reaktion von Rb_4As_6 mit $[18]\text{Krone-6}$ mit oder ohne Zusatz von Sb_2Ph_4 dar. Auch im Falle von $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ wurde Rb_4As_6 als Startverbindung eingesetzt. Diese Zintlphase ist wie die Phasen M_4P_6 (M= K-Cs) nicht stabil in flüssigem Ammoniak und setzt sich zum größten Teil in stabilere Zintl-anionen um^[95]. Da bei der Darstellung von $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8 \text{ NH}_3$ auch auf Sb_2Ph_4 als Zusatz verzichtet werden konnte, ist das Vorhandensein von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ in dieser Reaktion wohl auch nicht ausschlaggebend. Durch die verbrückende Koordination des nicht chelatisierten Rubidiumkations werden in $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_2\text{RbAs}_7\}_\infty$ -Stränge ausgebildet. Diese sind den $\{\text{RbAs}_7^{2-}\}_\infty$ -Strängen in $[\text{NMe}_4]\text{Rb}_2\text{As}_7 \cdot \text{NH}_3$ sehr ähnlich. Nur $\frac{1}{3}$ der Rubidiumkationen dieser Verbindungen koordinieren noch an mehr als einen As_7^{3-} -Käfig. In $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_7 \cdot 8 \text{ NH}_3$ hingegen liegen isolierte $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})]_3\text{As}_7$ -Komplexe vor. Somit wird jedes Kation nur von einem Polyarsenid koordiniert. In Tabelle 3.9 sind die Kenndaten des enthaltenen As_7^{3-} -Anions mit bereits publizierten Vertretern der Heptaarsanortricyclananionen verglichen.

$\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ ist neben Sr_3P_{14} und Ba_3P_{14} eine der drei bekannten Festkörperphasen der Erdalkalimetall- Pn_7^{3-} -Verbindungen^[89]. Die kleinen, hochgeladenen Erdalkalimetallkationen packen sich schlecht mit den großen und wenig geladenen Heptapnikogeniden. Erdalkali-Ammoniaklösungen reagieren wegen der härteren Kationen auch viel saurer als die analogen Alkalimetall-Ammoniaklösungen. Darum zersetzen sich Zintl-anionen in Lösungen von Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak durch die höhere Protonenaktivität vergleichsweise schneller zu Phosphaniden bzw. Arsaniden, welche die thermodynamischen Endprodukte der Solvation von Zintlphasen in Ammoniak darstellen^[96]. Erdalkali-Polypnikogenid-Ammoniakate sind somit viel schwerer zu isolieren und charakterisieren. Deshalb sind auch nur wenige Beispiele für Ammoniakate der Zintl-anionen der Gruppe 15 mit Alkalimetallen bekannt.

Bisher konnte nur $\text{Ba}_3\text{P}_{14} \cdot 18 \text{ NH}_3$ ^[96] als Vertreter der Erdalkalimetall- Pn_7^{3-} -Ammoniakate durch direkte Reduktion von rotem Phosphor mit Barium dargestellt werden. Hier liegen $\{[\text{Ba}_2(\text{P}_7)_2]^{2-}\}_\infty$ -Stränge vor, die durch homoleptische $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ -Komplexe voneinander getrennt werden. Mit $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})(\text{NH}_3)_2][\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{ NH}_3$ konnte nun auch ein Ammoniakat abgeleitet von $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ ^[24] dargestellt werden. Dazu wurde der Festkörper RbBa_2As_5 mit $[2.2.2]\text{-crypt}$ in flüssigem Ammoniak gelöst. Die im Festkörper enthaltenen As_5^{5-} -Ringe reagieren in Lösung zu den stabileren nortricyclan-analogen Polyarsenid ab. Es werden $[\text{Ba}(\text{As}_7)_2]^{4-}$ -Einheiten ausgebildet, welche durch $[\text{Ba}([2.2.2]\text{-crypt})]^{2+}$ -Komplexe separiert werden. Die Kenndaten des As_7^{3-} -Anions sind ebenfalls in Tabelle 3.9 aufgelistet. Eine weitere interessante Eigenheit der Verbindung ist der immense Ammoniakanteil der Struktur mit 124 Ammoniakmolekülen pro

Elementarzelle.

	A_m [Å]	B_m [Å]	C_m [Å]	H [Å]	Q	β_m [°]	γ_m [°]	δ_m [°]
1	2.588	2.344	2.366	3.312	1.28	103.3	101.0	101.7
2	2.505	2.366	2.411	3.346	1.34	105.0	99.5	101.2
3	2.524	2.361	2.421	3.333	1.32	105.1	99.0	101.6
4	2.516	2.363	2.426	3.351	1.33	105.0	99.4	101.1
5	2.511	2.327	2.404	3.298	1.31	105.1	99.1	101.4
6	2.498	2.399	2.432	3.378 ^a	1.35	105.2	99.0	101.2

Tab. 3.9.: Vergleich verschiedener As_7^{3-} -Anionen

Abk.: 1 = $[Rb([18]Krone-6)]_2Rb(NH_3)_2As_7$, 2 = $[Na([2.2.2]-crypt)]Na_2As_7 \cdot 5 NH_3$ [92],
 3 = $[Rb([18]Krone-6)]_3As_7 \cdot 8 NH_3$ [94], 4 = $[Ba([2.2.2]-crypt)(NH_3)_2]_2[Ba(NH_3)_3(As_7)_2] \cdot 31 NH_3$,
 5 = Rb_3As_7 [19], 6 = Ba_3As_{14} [24];

^a: Um die in der Literaturstelle nicht angegebene Höhe H zu erhalten, wurde die .cif-Datei der Struktur aus der ICSD geladen und mit der L.S.-Plane-Funktion des Programms Platon [50] die Höhe berechnet;

Beide neuen Verbindungen zeigen die typische Abfolge der Bindungslängen von $A > C > B$ und der Winkel von $\beta > \delta > \gamma > \alpha$ für nicht substituierte, dreifach negativ geladene, nortricyclan-analoge Käfigstrukturen. In $[Ba([2.2.2]-crypt)(NH_3)_2]_2[Ba(NH_3)_3(As_7)_2] \cdot 31 NH_3$ wird der As_7^{3-} -Käfig nur noch von einem Bariumkation koordiniert. In Bezug auf die verwandte Festkörperphase Ba_3As_{14} , in welcher die Polyanionen von mehreren Kationen koordiniert werden, sollte er also formal mehr Ladung tragen. Dies zeigt sich in leicht kleineren Quotienten Q und den kürzeren Bindungen B und C . $[Rb([18]Krone-6)]_2Rb(NH_3)_2As_7$ hingegen zeigt ungewöhnlich lange Bindungen A und kurze Bindungen B und C . Auch γ_m ist im Vergleich mit Beispielen aus der Literatur zu hoch. Die Bindungssituation des Anions ($\{[Rb([18]Krone-6)]_2RbAs_7\}_\infty$ -Stränge) wurde schon bei anderen Verbindungen beobachtet (z.B. $[K([2.2.2]-crypt)]_4K_2(As_7)_2 \cdot 10 NH_3$, $[K([18]Krone-6)]_3K_3(As_7) \cdot 10 NH_3$, $[Na([2.2.2]-crypt)]Na_2As_7 \cdot 5 NH_3$) [92], bei welchen keine derartige Verzerrung des Käfigs auftrat. Die Abweichungen können folglich nur auf die auftretende Lagenfehlordnung des As_7^{3-} -Käfigs zurückgeführt werden. Durch die Fehlordnung resultieren für Arsen ungewöhnlich lange, zigarrenförmige Auslenkungsellipsoide, welche die Bindungslängen- und Winkelbestimmung verfälschen.

Während für die leichten Homologen P und As alle $A_3^I Pn_7$ -Phasen ($A = Li - Cs$) als Festkörperverbindungen charakterisiert werden konnten, sind für die nortricyclan-analoge Polystibanide bisher nur die Rubidium- und Cäsiumphase durch Einkristallstrukturuntersuchungen aufgeklärt [89]. Aus Lösung konnten auch Kristalle von Phasen dieser Verbindungsklasse mit Natrium- und Kaliumgegenionen erhalten werden. In Ethylendiamin konnte neben den Verbindungen $[Na([2.2.2]-crypt)]_3Sb_7$ [22] und $[K([2.2.2]-crypt)]_3Sb_7 \cdot 2 en$ [97] auch die chelatkomplexfreie Kristallstruktur von $[Na(en)_4]_3Sb_7$ [98] nachgewiesen werden. Aus flüssigem Ammoniak wurden nur Verbindungen mit Sb_7^{3-} -Anionen erhalten, wenn Chelatliganden zugesetzt wurden. $[Rb([2.2.2]-crypt)]_3Sb_7 \cdot 5 NH_3$ und $[Na([2.2.2]-crypt)]_2NaSb_7 \cdot 3 NH_3$ konnten synthetisiert werden, indem man Rb_5Sb_4 bzw. Na_3Sb_7 mit $[2.2.2]-crypt$ in fl. Ammoniak umsetzte [92]. Wurde anstatt des Kryptanden der Kronenether $[18]Krone-6$ als Chelatligand eingesetzt, kann

ten Rb_3Sb_7 , Cs_3Sb_7 und die bisher nicht charakterisierte K_3Sb_7 -Phase in fl. Ammoniak gelöst werden. Die in dieser Arbeit dargestellte Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot \text{NH}_3$ schließt dabei die Lücke zwischen den bekannten Ammoniakaten $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ ^[92] und $\{[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ ^[99]. Zu der Kaliumverbindung ist sie isostrukturell, die Cs-Verbindung unterscheidet sich nur durch zwei zusätzlich auskristallisierende Ammoniakmoleküle pro Elementarzelle. In allen Fällen liegen isolierte $[\text{A}^1([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Pn}_7$ -Einheiten vor, welche nur über Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen untereinander wechselwirken. In Tabelle 3.10 ist das Sb_7^{3-} -Anion der neu synthetisierten Verbindung mit Literaturbeispielen verglichen.

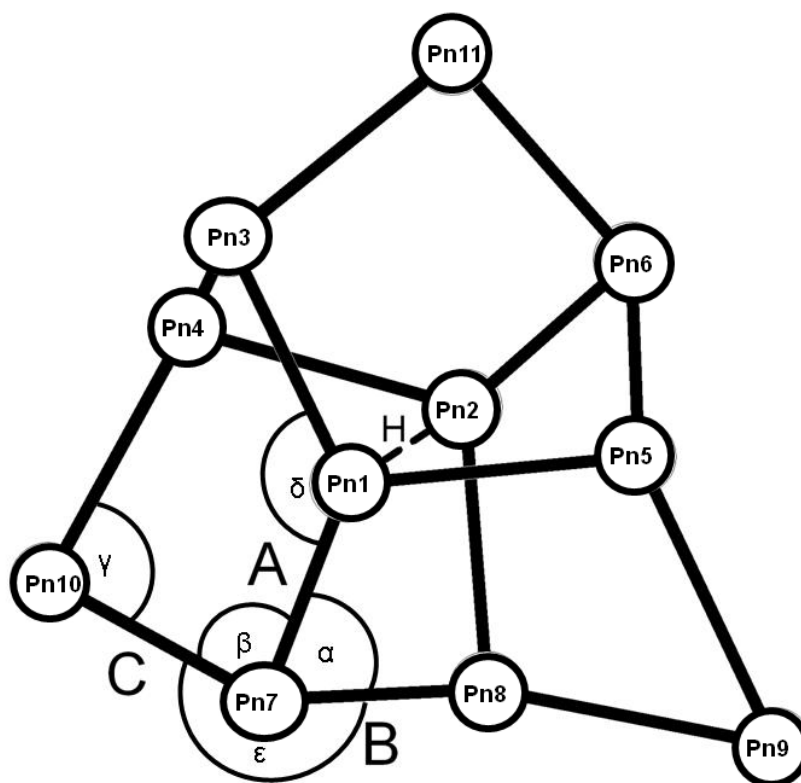
	A_m [Å]	B_m [Å]	C_m [Å]	H [Å]	Q	β_m [°]	γ_m [°]	δ_m [°]
1	2.886	2.753	2.790	3.868	1.340	105.1	98.9	101.6
2	2.893	2.758	2.795	3.863	1.335	105.2	98.6	101.9
3	2.910	2.760	2.811	3.871	1.330	105.3	98.5	101.9
4	2.835-	2.719-	2.740-	3.797-	1.31-	103.3-	95.5-	100.1-
	2.919	2.815	2.817	3.855	1.35	106.6	100.0	108.2
5	2.856-	2.728-	2.766-	3.842-	1.33-	102.2-	97.4-	98.2-
	2.908	2.775	2.798	3.890	1.34	107.9	100.0	106.0

Tab. 3.10.: Vergleich verschiedener Sb_7^{3-} -Anionen

Abk.: 1 = $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ ^[92], 2 = $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot \text{NH}_4$, 3 = $\{[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7\}_2 \cdot 9\text{NH}_3$ ^[99], 4 = Rb_3Sb_7 ^[100], 5 = Cs_3Sb_7 ^[101];

Der Sb_7^{3-} -Käfig der Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot \text{NH}_4$ reiht sich nahtlos zwischen die entsprechende Kalium- und Cäsiumverbindung ein. Wie zu erwarten ist werden die Bindungen hin zu den schweren Homologen länger und der Quotient Q nimmt auch ab. Die weichen Kationen koordinieren stärker an das weiche Polyanion und verringern die Ladungskonzentration des Käfigs stärker als das vergleichsweise harte Kaliumkation. Dies führt zu verlängerten Bindungen und einem geringeren Wert von Q .

Die angewandte Klassifizierung nach dem Q -Wert macht die Pn_7 - und auch die Pn_{11} -Käfige (Kapitel 3.3) leicht in kationische ($\text{Q}(\text{Pn}_7/\text{Pn}_{11}) = 1.53/-$), neutrale ($\text{Q}(\text{Pn}_7/\text{Pn}_{11}) = 1.42/1.73$) und anionische ($\text{Q}(\text{Pn}_7/\text{Pn}_{11}) = 1.30-1.36/1.66-1.69$) Spezies^[28,29] einteilbar. Der Quotient der Höhe H und des A_m -Werts gibt den Abstand der zweibindigen, oder ein- bzw. zweifach- substituierten Pnikogenatome von der (Pseudo-)Dreizähligen Achse wieder. Bei den Pn_{11} -Käfigen sind die auf der (pseudo-)dreizähligen Achse liegenden Atome und die negativen bzw. substituierten Atome nicht direkt, sondern über ein äquatoriales, dreibindiges Pnikogenatom verbunden. Deshalb ist der Q -Wert hier, wegen der zusätzlichen Freiheitsgrade, nicht so aussagekräftig wie bei den Pn_7 -Käfigen. Der Abstand zur dreizähligen Achse hängt auch von dem Bindungswinkel an den zweibindigen, oder ein- bzw. zweifach- substituierten Pnikogenatomen ab. Da dieser in einer Gruppe hin zu den schweren Homologen kleiner wird, steigt Q folglich von den Phosphiden hin zu den Antimoniden.

Abb. 3.17.: Trishomocuban-analoge Struktur von Pn_{11}^{3-}

3.3. Trishomocuban-analoge homoatomare Undecapnikogenide

3.3.1. Einleitung

Die Pn_{11}^{3-} -Polyzykloanionen sind nach den in Kapitel 3.2. beschriebenen Pn_7^{3-} -Anionen die häufigsten Zintl-anionen der Gruppe 15. Über die Hochtemperatur-Festkörpersynthese sind die Polyphosphide und Arsenide zugänglich ($\text{A}_3^{\text{I}}\text{Pn}_{11}$; $\text{A}^{\text{I}} = \text{Na-Cs}$, $\text{Pn} = \text{P}$; $\text{A}^{\text{I}} = \text{K-Cs}$, $\text{Pn} = \text{As}$)^[89]. Diese beiden Homologe sind erstmals 1996 (P_{11}^{3-} ^[102,103], $\text{P}_{11}(\text{SiMe}_3)_3$ bereits 1979^[104]) und 1980 (As_{11}^{3-} ^[105]) auch aus Lösung synthetisiert worden. Seither sind einige Verbindungen hinzugekommen^[29]. Das Polystibanid wurden bisher nur aus Lösung erhalten^[106,107], die Polybismuthide dieser Anionenklasse wurden bisher noch nicht nachgewiesen.

Die Struktur des Pn_{11}^{3-} -Käfigs ist durch isolobales Ersetzen der Pnikogenatome durch CH_2 -Gruppen von Trishomocuban (Pentacyclo[6, 3, 0, 0^{2,6}, 0^{3,10}, 0^{5,9}]undekan)^[108] ableitbar. Die Struktur kann als dreifach kantenüberkappter Würfel sowie als Hexazyklus aus kondensierten Fünfringen beschrieben werden und hat im Idealfall D_3 -Symmetrie. Die Nomenklatur der Bindungen und Winkel innerhalb des polyzyklischen Undecapnikogenids (Abbildung 3.17) führte von Schnering ein^[28]. Mit Wichelhaus gab er diesen trishomocuban-analogen Anionen auch den Trivialnamen Ufosan^[109]. Die Definition der einzelnen Größen ist in Tabelle 3.11 wiedergegeben. Durch die Definition einer Höhe H zwischen den apikalen und basalen Atom (Pn1 bzw. Pn2) und des, von den norticyclan-analogen Polypnikogeniden bekannten, Quotienten $Q = \frac{H}{A_m}$, lassen sich

die Käfige untereinander vergleichen. Für die unsubstituierten, anionischen Käfige ist $Q < 1.7$ und die Reihenfolge der Bindungslängen ist $A > B > C$ und der Winkel $\beta > \delta > \alpha > \eta > \gamma$.

Bindung	Atom	Atom
A	Pn 1/2	Pn 3/4/5/6/7/8
B	Pn 3/5/7	Pn 4/6/8
C	Pn 3/4/5/6/7/8	Pn 9/10/11
Winkel	Schenkel 1	Schenkel 2
α	A	B
β	A	C
γ	C	C
δ	A	A
η	B	C

Tab. 3.11.: Geometrie des Ufosans

Pn 1/2= apikales/basales dreibindiges Atom auf (pseudo) 3-zähliger Achse; Pn 3/4/5/6/7/8= äquatoriales dreibindiges Atom; Pn 9/10/11 = zweibindiges, formal negatives Atom;

Im Zuge dieser Arbeit ist es gelungen, ein Polyphosphid-Ammoniakat und drei Polyarsenid-Ammoniakate mit Ufosanstruktur zu synthetisieren, welche im Folgenden beschrieben sind.

3.3.2. $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$

Darstellung

Der Nickelkomplex $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (100 mg, 0.156 mmol), die Zintlphase Cs_3P_{11} (115 mg, 0.156 mmol) und $[\text{18}]\text{Krone}-6$ (41.0 mg, 0.156 mmol) wurden in ein Schlenkrohr eingewogen. Nach dem Aufkondensieren von ca. 15 mL Ammoniak wurde eine orange Suspension erhalten. Nach einer Lagerung bei -40°C über ein Jahr hinweg war ein Farbumschlag der Suspension nach rot-orange erkennbar. Es waren rot-orange Kristalle an der Glaswand des Reaktionsgefäßes sichtbar. Einer dieser Kristalle konnte isoliert und charakterisiert werden. Es handelte sich um die Verbindung $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$.

Röntgenografische Charakterisierung

Die Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ ergab die Lauesymmetrie einer monoklinen Zelle ($R_{\text{int}} = 0.10$, für orthorhombische Zellen $R_{\text{int}} = 0.48$). Es wurde anhand der allgemeinen, kumulativen Intensitätsfunktion und des $|E^2 - 1|$ -Wertes die zentrosymmetrische Raumgruppe gewählt. In $C2/c$ konnte die Kristallstruktur gelöst werden. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt und die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des Kronenethermoleküls wurden mit dem HFIX-Befehl generiert. Von zwei Ammoniakmolekülen konnten die sechs zugehörigen Wasserstoffatome aus der Differenzfourieranalyse erhalten und isotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome der verbleibenden zwei Solvatmoleküle wurden analog den Kronenetherwasserstoffatomen mit dem HFIX-*constraint* konstruiert.

Summenformel	$C_{24}H_{72}O_{12}N_8Cs_3P_{11}$
Formelmasse [gmol ⁻¹]	1404.30
Kristallfarbe	orange-rot
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.642
μ [mm ⁻¹]	2.28
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
a [Å]	19.697(4)
b [Å]	16.519(3)
c [Å]	19.954(4)
α [°]	90
β [°]	118.99(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	5679(2)
Z	4
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	1
φ -Inkrement [°]	1.0
φ -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	2792
Θ -Bereich [°]	2.33 - 25.57
R_{int}	0.091
$\pm h, \pm k, \pm l$	-23/23, -20/19, -24/24
Gemessene Reflexe	38212
Unabhängige Reflexe	5017
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	93.8
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.601/0.785
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0526/0.0481
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.1325/0.1312
GooF	2.04
Restraints/Parameter	0/293
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.76/-1.46

Tab. 3.12.: Röntgenographische Charakterisierung von $[Cs([18]Krone-6)]_2CsP_{11} \cdot 8NH_3$ in $C2/c$

Summenformel	$C_{24}H_{67}O_{12}N_8Cs_3P_{11}$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1404.30
Kristallfarbe	orange-rot
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.642
μ [mm ⁻¹]	2.28
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i> (Nr. 9)
<i>a</i> [Å]	19.697(4)
<i>b</i> [Å]	16.519(3)
<i>c</i> [Å]	19.954(4)
α [°]	90
β [°]	118.99(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	5679(2)
<i>Z</i>	4
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ <i>K</i> α(graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	1
φ -Inkrement [°]	1.0
φ -Bereich [°]	1 - 360
<i>F</i> ₀₀₀	2792
Θ-Bereich [°]	2.33 - 25.57
<i>R</i> _{int}	0.095
$\pm h, \pm k, \pm l$	-23/23, -20/19, -24/24
Gemessene Reflexe	38212
Unabhängige Reflexe	9988
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	93.8
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.601/0.785
<i>R</i> ₁ (alle Daten)/(<i>I</i> > 2σ <i>I</i>)	0.0396/0.0352
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)/(<i>I</i> > 2σ <i>I</i>)	0.0879/0.0856
GooF	0.97
Restraints/Parameter	21/598
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.51/-0.60

Tab. 3.13.: Röntgenographische Charakterisierung von [Cs([18]Krone-6)]₂CsP₁₁ · 8 NH₃ in *Cc*

Einige Gütefaktoren wie der schlechte 'Goodness of Fit'-Wert ($S=2.04$) oder die relativ große Restelektronendichte an den Cäsiumatomen deutete auf ein nicht korrekt verfeinertes Strukturmodell hin. Nachdem der Wert S durch Änderung des Gewichtungsfaktors auf einen Wert von 1.07 (somit im vorgegebenen Normbereich der *IUCr*^[51]) eingestellt wurde, bestätigte sich dies auch durch die Verschlechterung des R_I -Faktor und des wR_2 -Wertes über alle Daten von 0.0526 auf 0.0635 bzw. von 0.1325 auf 0.2818. Das Cs(3)-Atom zeigte für Cäsium ungewöhnlich große Auslenkungsparameter. Nachdem man den Besetzungsfaktor des Atoms frei verfeinerte, wurde ersichtlich, dass die beiden symmetriegenerierten Lagen des Cs(3)-Atoms nicht gleichbesetzt waren. Deshalb wurde versucht das Modell mit einer Lagenfehlordnung^[110] zu beschreiben. Dazu war ein translationsgleicher Symmetrieabstieg in die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe Cc nötig. Die nun erhaltenen, unterscheidbaren Cs(3a)- und Cs(3b)-Atomlagen zeigten Lagefehlordnung. Mit dem PART-Befehl konnten diese verfeinert werden und es wurden deutlich bessere Gütefaktoren erhalten. Cs(3a) weist dabei einen Besetzungsfaktor von 32.5 %, Cs(3b) von 67.5 % auf. Die Wasserstoffatome an den Kronenethermolekülen und an dem Ammoniakmolekül des N(7)-Atoms wurden mit dem HFIX-Befehl konstruiert. Die restlichen H-Atome wurden aus der Differenzfourieranalyse erhalten und isotrop verfeinert. Dazu war ein DFIX-Restraint nötig um den Abstand zu den jeweiligen Stickstofflagen vorzugeben. Für die Ammoniakmoleküle der Stickstoffatome N(2), N(3), N(4), N(6) und N(8) konnten nur jeweils zwei gut verfeinerbare Wasserstoffatome gefunden werden.

Beschreibung der Kristallstruktur

Alle Atome der Kristallstruktur von $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ liegen auf allgemeinen Lagen der Raumgruppe Cc (Nr. 9). Ein trishomocuban-analoges P_{11}^{3-} -Anion wird dabei direkt von sechs Cäsiumkationen koordiniert (Abbildung 3.18). Die Cs–P-Abstände liegen zwischen 3.617(3) und 4.704(3) Å, bei einem Mittelwert von 4.058(3) Å.

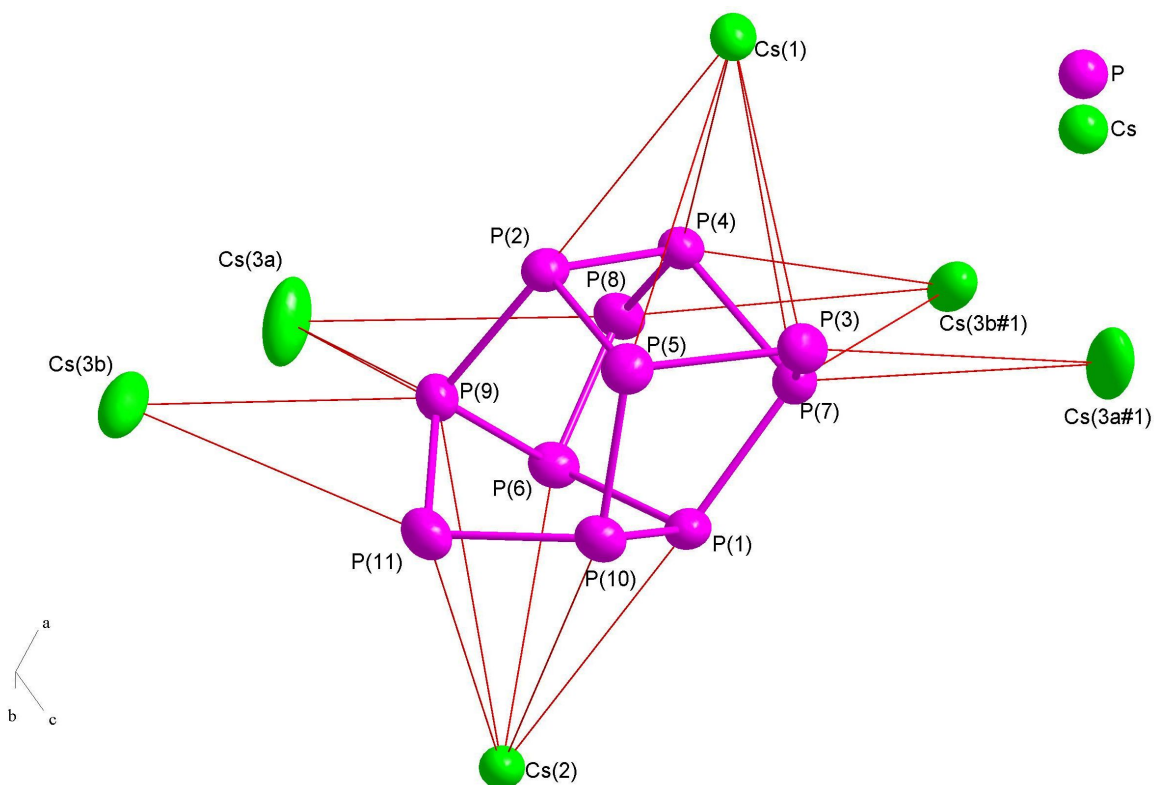


Abb. 3.18.: P_{11}^{3-} -Anion der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: P(3)–P(5) 2.175(4), P(3)–P(7) 2.181(3), P(8)–P(6) 2.168(3), P(8)–P(4) 2.180(3), P(11)–P(9) 2.167(3), P(11)–P(10) 2.170(4), P(1)–P(7) 2.231(4), P(1)–P(10) 2.261(3), P(1)–P(6) 2.265(3), P(2)–P(4) 2.251(3), P(2)–P(5) 2.256(3), P(2)–P(9) 2.266(4), P(4)–P(7) 2.221(3), P(5)–P(10) 2.224(2), P(6)–P(9) 2.213(3); P(5)–P(3)–P(7) 95.5(1), P(6)–P(8)–P(4) 95.18(6), P(9)–P(11)–P(10) 96.0(1), P(7)–P(1)–P(10) 102.5(1), P(7)–P(1)–P(6) 102.3(1), P(10)–P(1)–P(6) 102.2(1), P(4)–P(2)–P(5) 102.9(1), P(4)–P(2)–P(9) 102.2(1), P(5)–P(2)–P(9) 102.2(1), P(8)–P(4)–P(7) 100.9(1), P(8)–P(4)–P(2) 106.1(2), P(7)–P(4)–P(2) 100.2(1), P(3)–P(5)–P(10) 101.2(1), P(3)–P(5)–P(2) 104.7(1), P(10)–P(5)–P(2) 100.6(1), P(8)–P(6)–P(9) 101.7(1), P(8)–P(6)–P(1) 105.6(2), P(9)–P(6)–P(1) 100.6(1), P(3)–P(7)–P(4) 100.2(1), P(3)–P(7)–P(1) 106.5(1), P(4)–P(7)–P(1) 101.0(1), P(11)–P(9)–P(6) 100.7(1), P(11)–P(9)–P(2) 105.9(1), P(6)–P(9)–P(2) 100.2(1), P(11)–P(10)–P(5) 101.2(1), P(11)–P(10)–P(1) 105.2(1), P(5)–P(10)–P(1) 100.5(1);

Symmetrieoperationen: #1 = 0.5+x, 0.5–y, 0.5+z; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die beiden Cäsiumkationen Cs(1) und Cs(2) werden jeweils von einem Molekül [18]Krone-6, zwei Molekülen Ammoniak und η^5 -artig von dem Polyphosphid anion koordiniert, was jeweils zu einer Koordinationszahl von 13 führt. Aus der gemittelten Ebene durch die jeweiligen sechs Sauerstoffatome der Kronenether sind sie 1.4208(4) Å (Cs(1)) bzw. 1.4623(4) Å (Cs(2)) herausgerückt. Die Cs–O-Abstände liegen im Mittel bei 3.171(6) Å (Cs(1)) und 3.180(6) Å (Cs(2)). Die Koordinationsumgebungen sind in Abbildung 3.19 gezeigt.

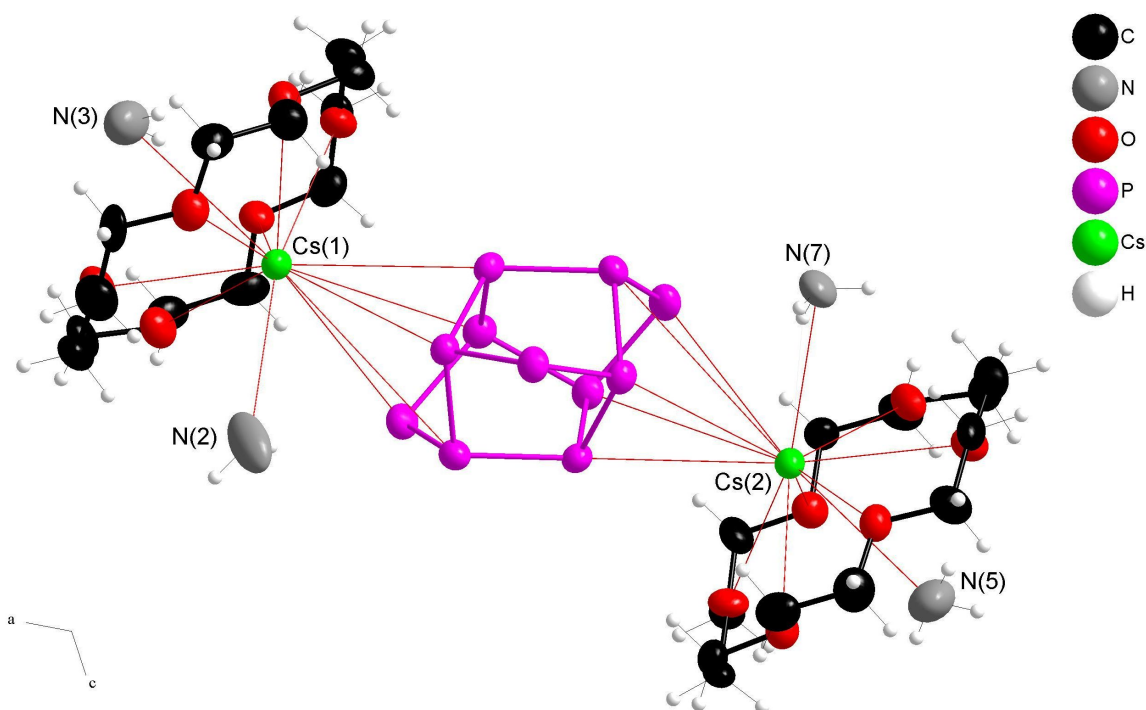


Abb. 3.19.: Koordination von Cs(1) und Cs(2) der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Cs(1)–N(2) 3.44(1), Cs(1)–N(3) 3.80(1), Cs(2)–N(5) 3.74(1), Cs(2)–N(7) 3.362(7); N(2)–Cs(1)–N(3) 126.8(3), N(7)–Cs(2)–N(5) 127.9(3); Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Das lagenfehlgeordnete Cs(3)-Kation wird jeweils von zwei Polyphosphid anionen, einmal η^2 - und einmal η^3 -artig, koordiniert. Zudem koordinieren fünf Ammoniakmoleküle und ein Sauerstoffatom eines [18]Krone-6-Moleküls und es ergibt sich eine Koordinationszahl von elf. In Abbildung 3.20 ist die Koordinationsumgebung der beiden Lagen a und b des Cs(3)-Kations (32.5 % bzw. 67.5 % Besetzungsfaktor) dargestellt, wohingegen Abbildung 3.21 die Lagenfehlordnung aufzeigt.

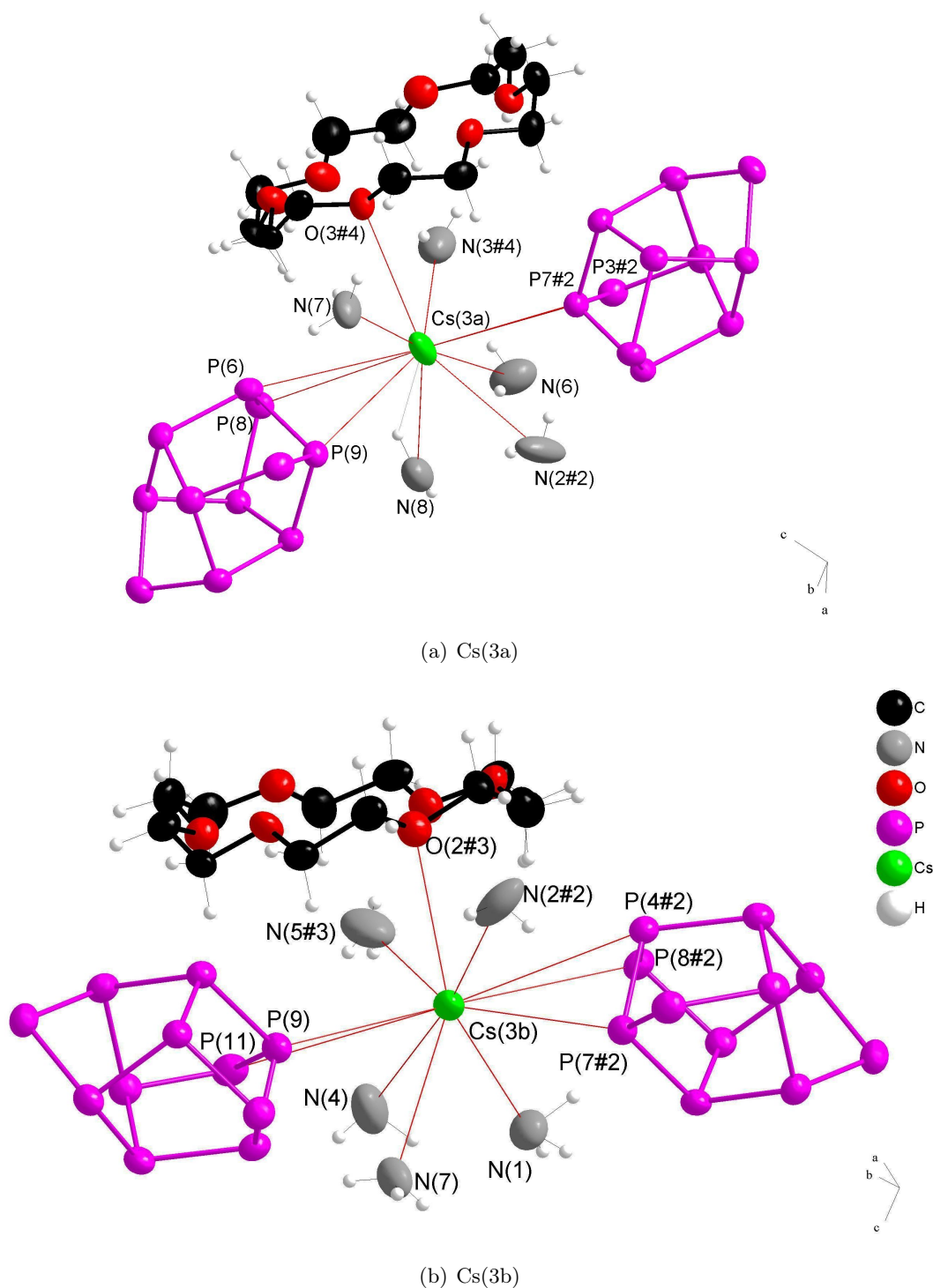


Abb. 3.20.: Koordination des Cs(3)-Kations der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å]: Cs(3a)-N(2#2) 3.43(1), Cs(3a)-N(3#4) 3.88(1), Cs(3a)-N(6) 4.44(1), Cs(3a)-N(7) 3.820(9), Cs(3a)-N(8) 3.44(1), Cs(3a)-O(3#4) 3.451(6), Cs(3b)-N(1) 3.335(9), Cs(3b)-N(2#2) 3.79(1), Cs(3b)-N(4) 4.39(1), Cs(3b)-N(5#3) 3.62(1), Cs(3b)-N(7) 3.454(7), Cs(3b)-O(2#3) 3.437(6); Symmetrioperationen: #2= $x-0.5, 0.5-y, z-0.5$; #3= $x, 1-y, z-0.5$; #4= $x-0.5, y-0.5, z$; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

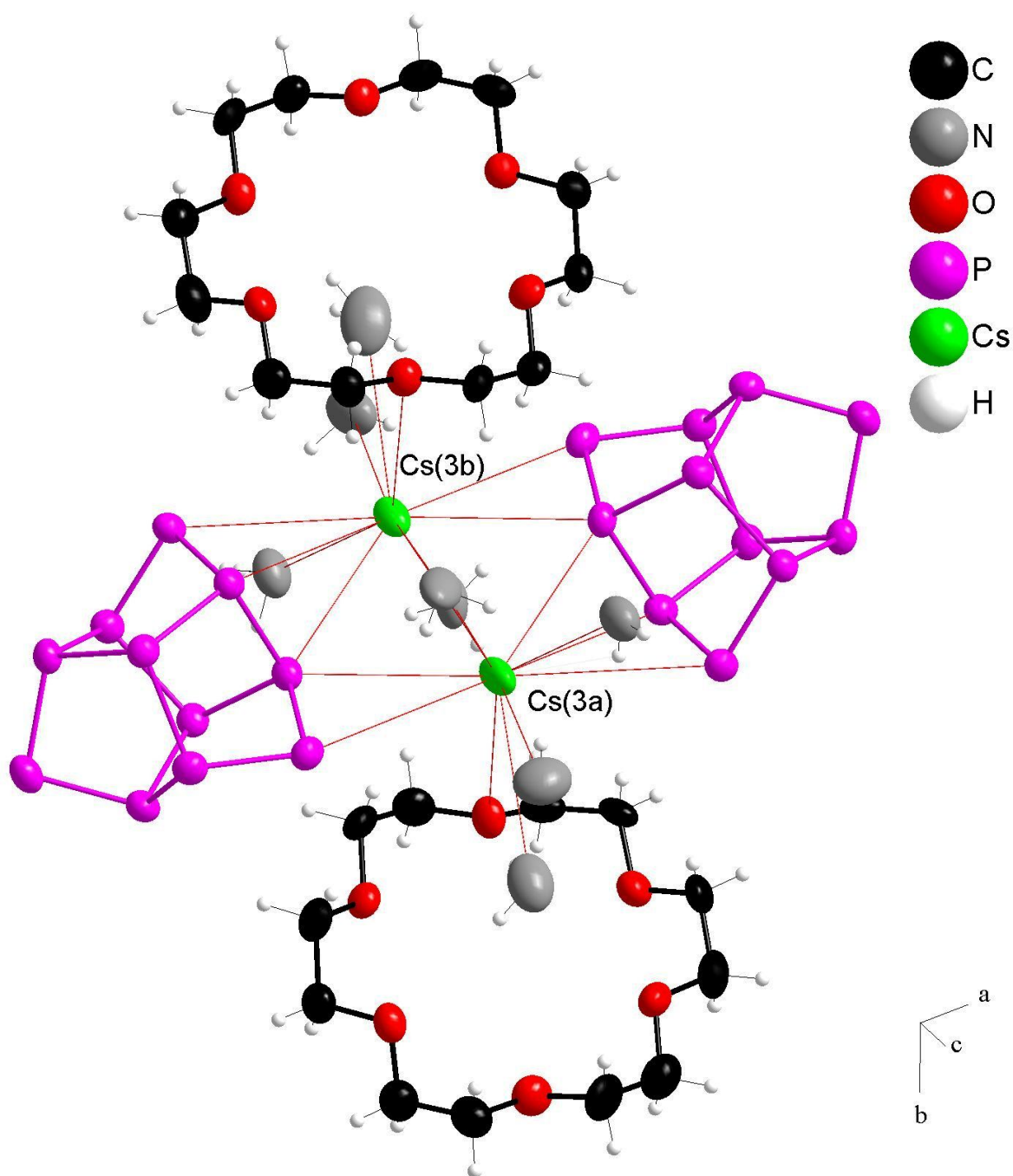


Abb. 3.21.: Lagenfehlordnung des Cs(3)-Kations der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die trishomocuban-analogen Polyphosphide sind über die Cs(3)-Kationen zu Strängen parallel zu der Diagonalen der *ac*-Ebene verknüpft. Die Stränge sind, wie in Abbildung 3.22 gezeigt, faltblattförmig aufgebaut.

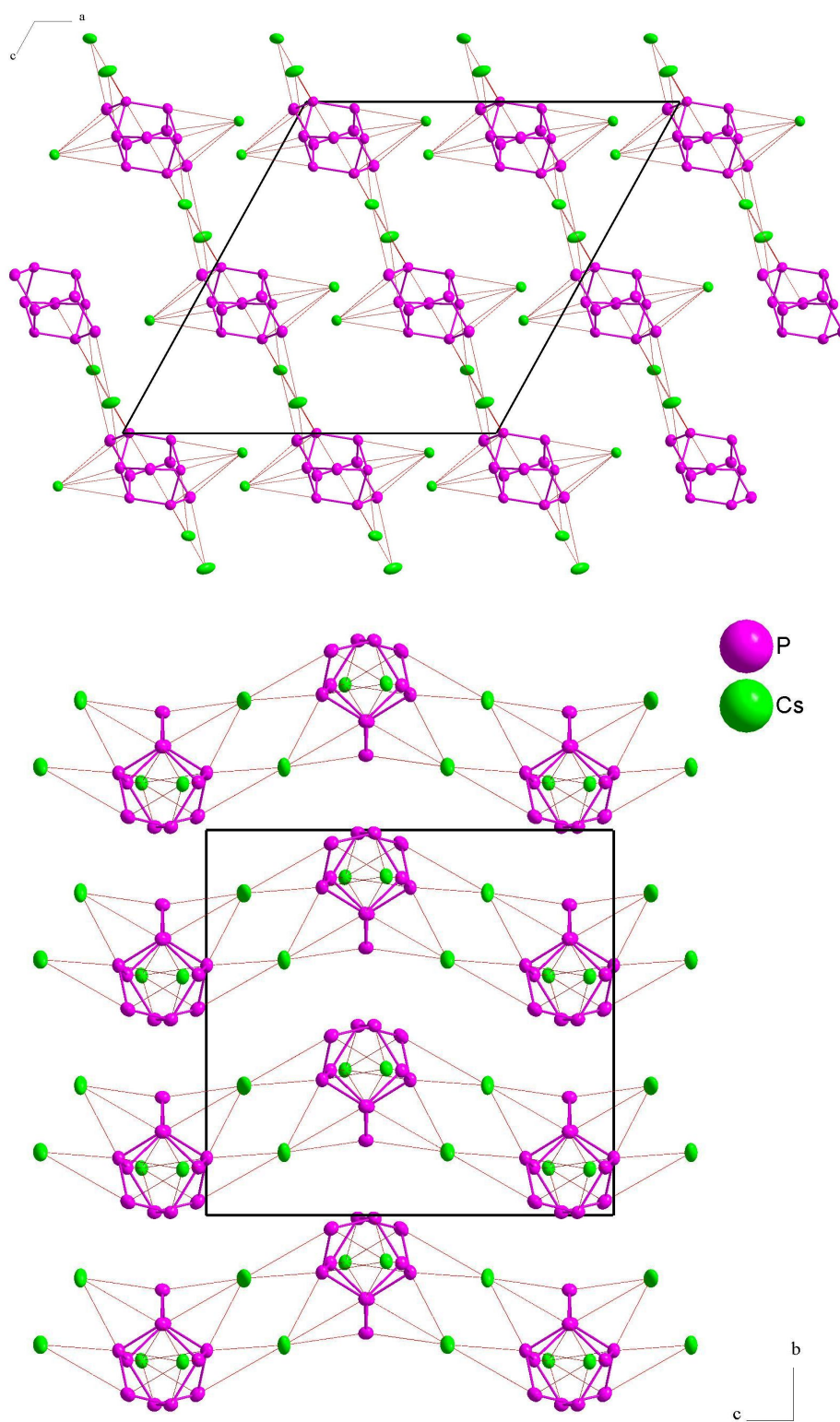


Abb. 3.22.: Polyphosphidstränge in der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Solvatmoleküle nicht dargestellt

Über die beiden Stickstoffatome N(3) und N(5) ist ein solcher Strang über Ion-Dipolwechselwirkungen mit vier benachbarten verbunden (Abbildung 3.23). Die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ kann also als Packung von neutralen $\{[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2[\text{CsP}_{11}]\}_\infty$ -Strängen parallel zu $[1, y, 1]$ beschrieben werden (Abbildung 3.24).

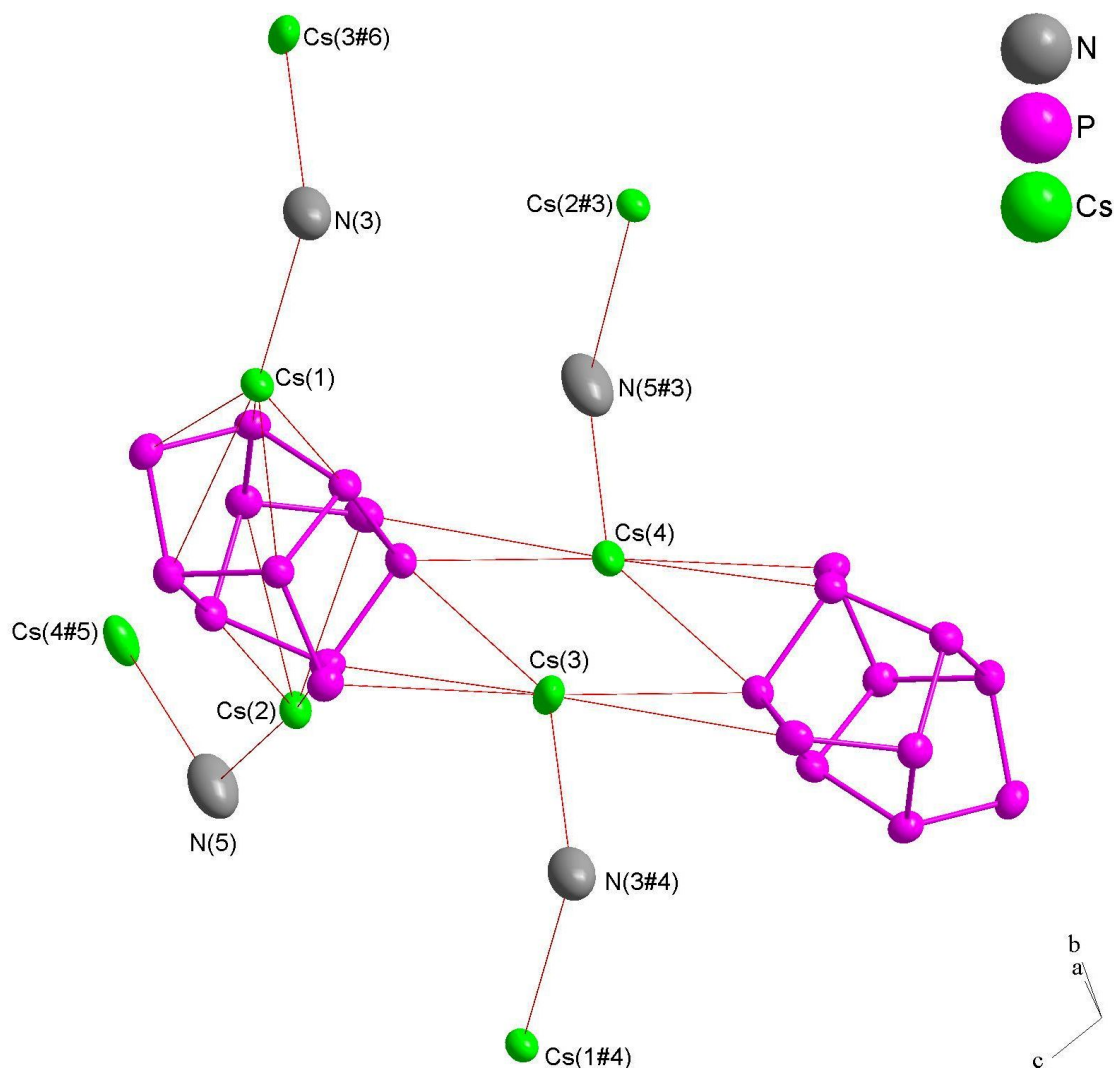


Abb. 3.23.: Ion-Dipol-WW in der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$

Symmetrioperationen: #3= $x, 1-y, z-0.5$; #4= $x-0.5, y-0.5, z$; #5= $x, 1-y, 0.5+z$; #6= $0.5+x, 0.5+y, z$;
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Kronenether nicht dargestellt

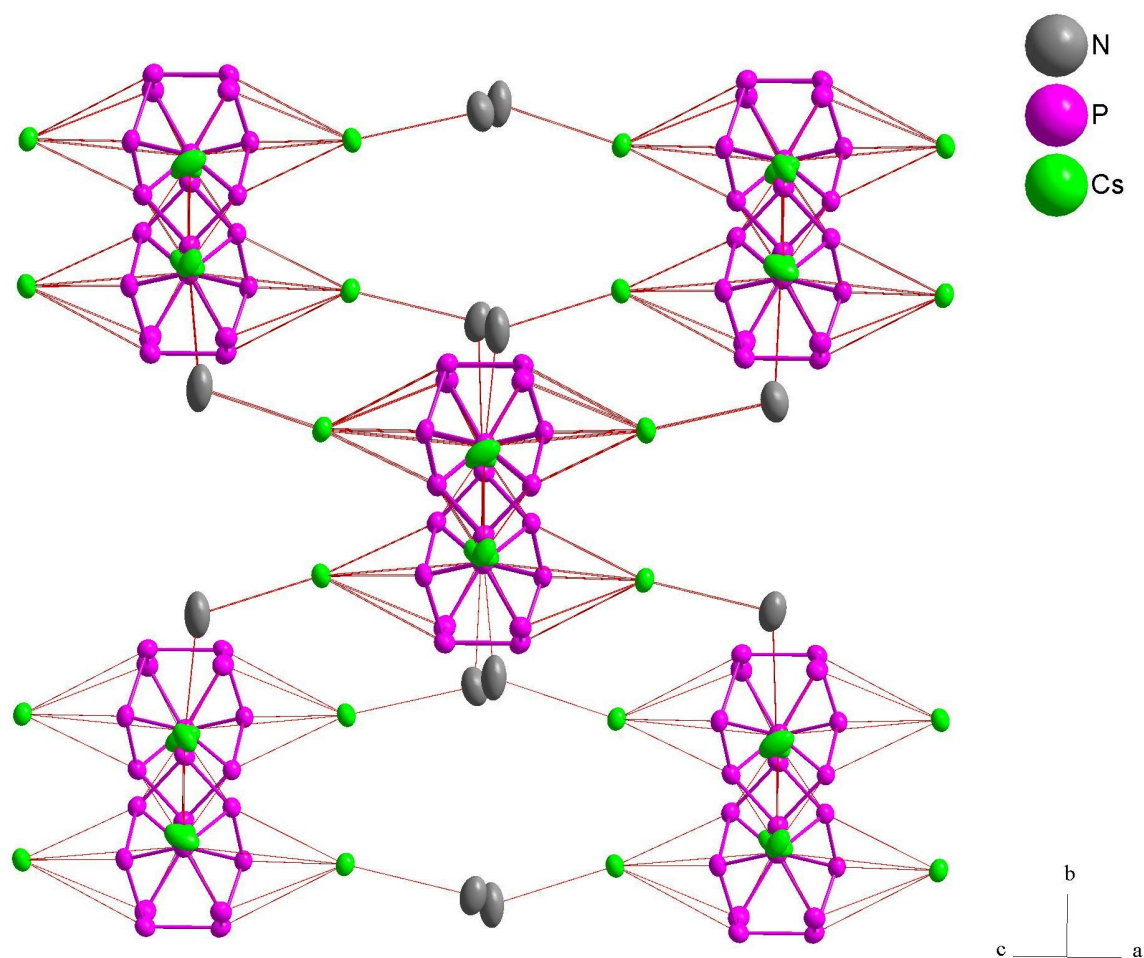


Abb. 3.24.: Packung der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Kronenether nicht dargestellt

3.3.3. $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone-6})]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$

Darstellung

Die Verbindung $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone-6})]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$ wurde dargestellt, indem CdPh_2 (50 mg, 0.188 mmol) mit $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ (230 mg, 0.188 mmol) und [18]Krone-6 (50 mg, 0.188 mmol) zusammen in flüssigem Ammoniak (ca. 15 mL) solvatisiert wurden. Dabei wurde eine rot-orange Suspension erhalten. Nach einer Lagerzeit von sieben Monaten bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ hatte sich die Lösung nach rot-braun verfärbt und es waren kleine Kristalle an der Gefäßwand erkennbar. Das Reaktionsgefäß wurde noch drei Monate bei $-76\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt, bevor dunkelrote Kristalle isoliert und charakterisiert werden konnten.

Summenformel	$C_{18}H_{63}O_9N_9Cs_3As_{11}$
Formelmasse [gmol ⁻¹]	1772.62
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	2.228
μ [mm ⁻¹]	8.94
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	12.699(3)
b [Å]	12.838(3)
c [Å]	17.526(4)
α [°]	98.17(3)
β [°]	96.70(3)
γ [°]	108.49(3)
V [Å ³]	2642.1(9)
Z	2
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	7
φ -Inkrement [°]	1.0
φ -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	1668
Θ -Bereich [°]	1.97 - 25.51
R_{int}	0.041
$\pm h, \pm k, \pm l$	-15/15, -15/15, -21/21
Gemessene Reflexe	36105
Unabhängige Reflexe	9158
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	92.9
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.332/0.728
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0369/0.0249
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0564/0.0538
GooF	0.95
Restraints/Parameter	3/667
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.01/-0.47

Tab. 3.14.: Röntgenographische Charakterisierung von $[Cs_2([18]Krone-6)]_3(As_{11})_2 \cdot 18 NH_3$

Röntgenographische Charakterisierung

Die Lösung der Kristallstrukturrechnung mit direkten Methoden ergab ein triklinisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ für die Verbindung $[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, nachdem eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt wurde. Die Wasserstoffatome der Kronenethermoleküle und an den Stickstoffatomen N(1), N(2), N(3) sowie N(4) konnten aus der Differenzfourieranalyse erhalten und isotrop verfeinert werden. An N(1) wurden die H-Atome mit *DFIX-restraints* festgehalten und mit *DANG-restraints* ausgerichtet. Am Stickstoffatom N(5) konnten mit dem HFIX-Befehl drei Wasserstoffatome generiert werden. An N(6), N(7), N(8) und N(9) konnten keine isotrop verfeinerten Wasserstoffatome gefunden werden. Da keine in Frage kommenden Lewis-Säuren in der Nähe lokalisiert sind, wurden auch mit dem HFIX-Befehl keine Wasserstoffatome konstruiert.

Beschreibung der Kristallstruktur

Alle Atome der Kristallstruktur von $[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$ liegen auf allgemeinen Lagen. Das enthaltene Polyarsenid mit Ufosanstruktur wird von drei Cäsiumkationen koordiniert. Die Cs–As-Abstände liegen zwischen 3.663(1) und 4.251(1) Å (Mittelwert = 3.93(1) Å). Somit sind einzelne $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ -Einheiten formulierbar (Abbildung 3.25).

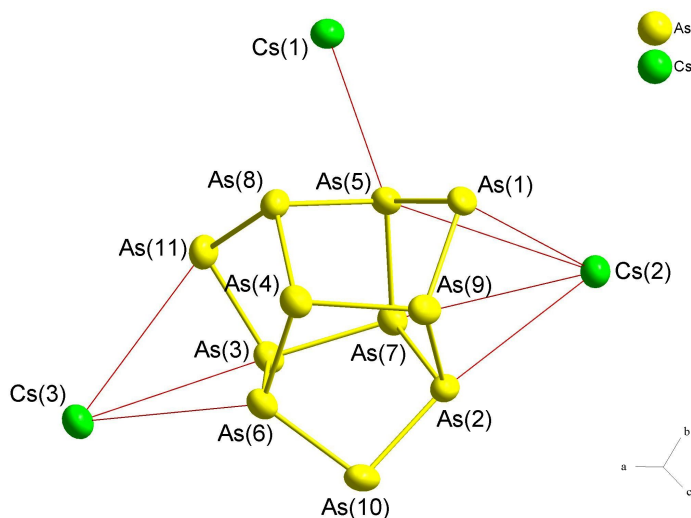


Abb. 3.25.: As_{11}^{3-} -Anion der Verbindung $[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$

Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: As(1)-As(9) 2.3835(9), As(1)-As(5) 2.390(1), As(2)-As(10) 2.3862(8), As(6)-As(10) 2.389(1), As(3)-As(11) 2.396(1), As(8)-As(11) 2.393(1), As(2)-As(9) 2.457(1), As(2)-As(7) 2.474(1), As(3)-As(6) 2.449(1), As(3)-As(7) 2.480(1), As(4)-As(6) 2.469(1), As(4)-As(9) 2.472(1), As(4)-As(8) 2.484(1), As(5)-As(8) 2.432(1), As(5)-As(7) 2.479(1); As(9)-As(1)-As(5) 96.54(4), As(2)-As(10)-As(6) 96.37(4), As(8)-As(11)-As(3) 96.64(3), As(10)-As(2)-As(9) 101.26(4), As(10)-As(2)-As(7) 104.42(4), As(9)-As(2)-As(7) 100.67(4), As(11)-As(3)-As(6) 99.48(4), As(11)-As(3)-As(7) 104.98(3), As(6)-As(3)-As(7) 100.70(3), As(6)-As(4)-As(9) 102.80(3), As(6)-As(4)-As(8) 102.06(4), As(9)-As(4)-As(8) 102.78(3), As(1)-As(5)-As(8) 98.99(4), As(1)-As(5)-As(7) 105.93(4), As(8)-As(5)-As(7) 101.54(3), As(10)-As(6)-As(3) 98.38(4), As(10)-As(6)-As(4) 106.27(3), As(3)-As(6)-As(4) 101.56(3), As(2)-As(7)-As(5) 102.92(4), As(2)-As(7)-As(3) 102.21(3), As(5)-As(7)-As(3) 102.13(3), As(11)-As(8)-As(5) 99.61(4), As(11)-As(8)-As(4) 105.50(3), As(5)-As(8)-As(4) 100.49(4), As(1)-As(9)-As(2) 101.54(4), As(1)-As(9)-As(4) 103.86(4), As(2)-As(9)-As(4) 100.60(3); Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Solvatmoleküle sind nicht dargestellt

Das Cs(1)-Kation einer solchen Einheit wird von einem [18]Krone-6-Molekül koordiniert, welches ebenso das Cs(3)-Kation einer benachbarten Einheit koordiniert. Zudem werden Cs(1) und Cs(3) von jeweils zwei Ammoniakmolekülen koordiniert. Die resultierenden Koordinationszahlen sind somit neun bzw. elf. Das Cs(2)-Kation einer Einheit wird analog vom selben Kronenether wie das Cs(2)-Kation einer benachbarten Einheit koordiniert. Zusätzlich koordiniert noch ein Ammoniakmolekül, und es ergibt sich eine Koordinationszahl von elf (Abbildung 3.26).

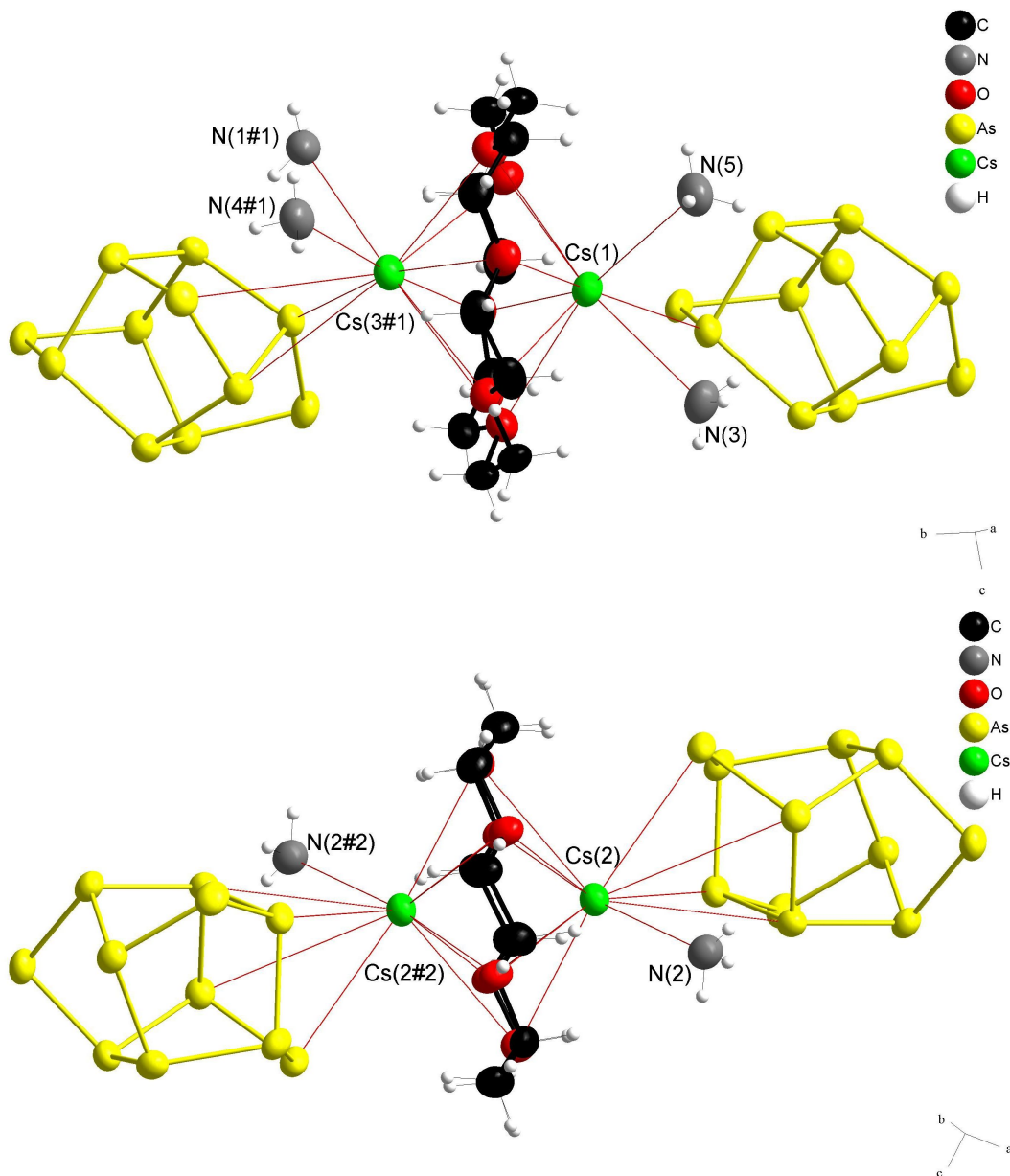


Abb. 3.26.: Kationenkoordination der Verbindung $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone-6})]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{NH}_3$

Ausgewählte Atomabstände [Å]: Cs(1)-N(3) 3.262(5), Cs(1)-N(5) 3.280(5), Cs(3#1)-N(1#1) 3.217(6), Cs(3#1)-N(4#1) 3.355(6), Cs(2)-N(2) 3.259(6);

Symmetrieoperationen: #1 = $x, 1+y, z$; #2 = $-1-x, -y, 1-z$; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die beschriebenen $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ -Einheiten bilden durch die Koordination der Kronenethermoleküle Stränge von $[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone-6})]_3(\text{As}_{11})_2$ -Dimeren entlang der b -Achse. Dabei verknüpfen die $[\text{Cs}(2)([\text{18}]\text{Krone-6})\text{Cs}(2)]$ -Einheiten jeweils zwei $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ -Monomere zu $[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone-6})]_3(\text{As}_{11})_2$ -Dimeren. Die $[\text{Cs}(1)([\text{18}]\text{Krone-6})\text{Cs}(3)]$ -Koordinationen verknüpfen diese zu Strängen (Abbildung 3.27).

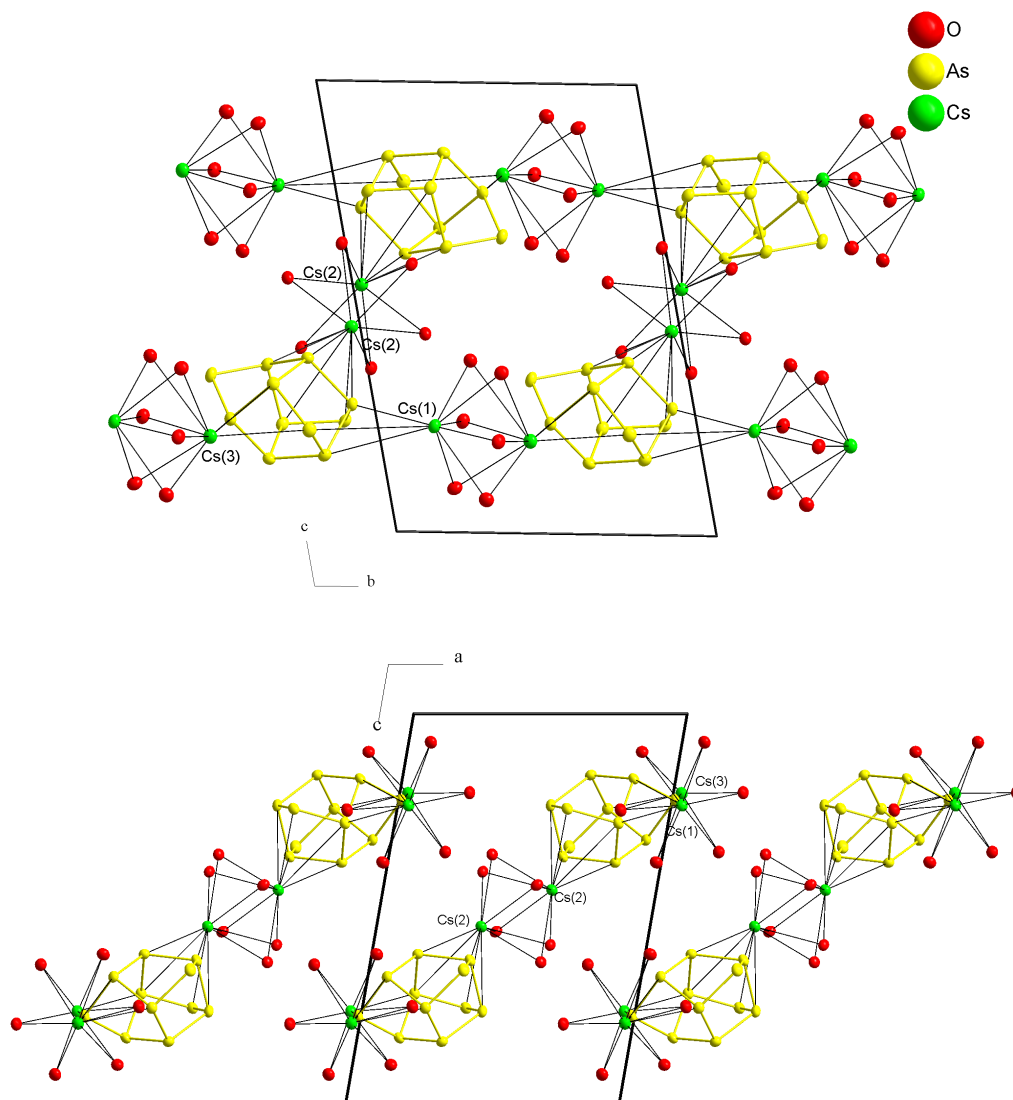


Abb. 3.27.: $\{[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone-6})]_3(\text{As}_{11})_2\}_\infty$ -Stränge der Verbindung $[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone-6})]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{NH}_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatome nicht dargestellt

Ohne direkte Koordination an ein Cäsiumkation sind die Ammoniakmoleküle der entsprechenden Stickstoffatome N(6), N(7), N(8) und N(9) nur über Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Strängen lokalisiert. Da nicht alle Wasserstoffatome der Stickstoffatome berechnet werden konnten wurden N–N-Abstände als Kriterium für auftretenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und mögliche Wasserstoffbrücken herangezogen (Abbildung 3.28).

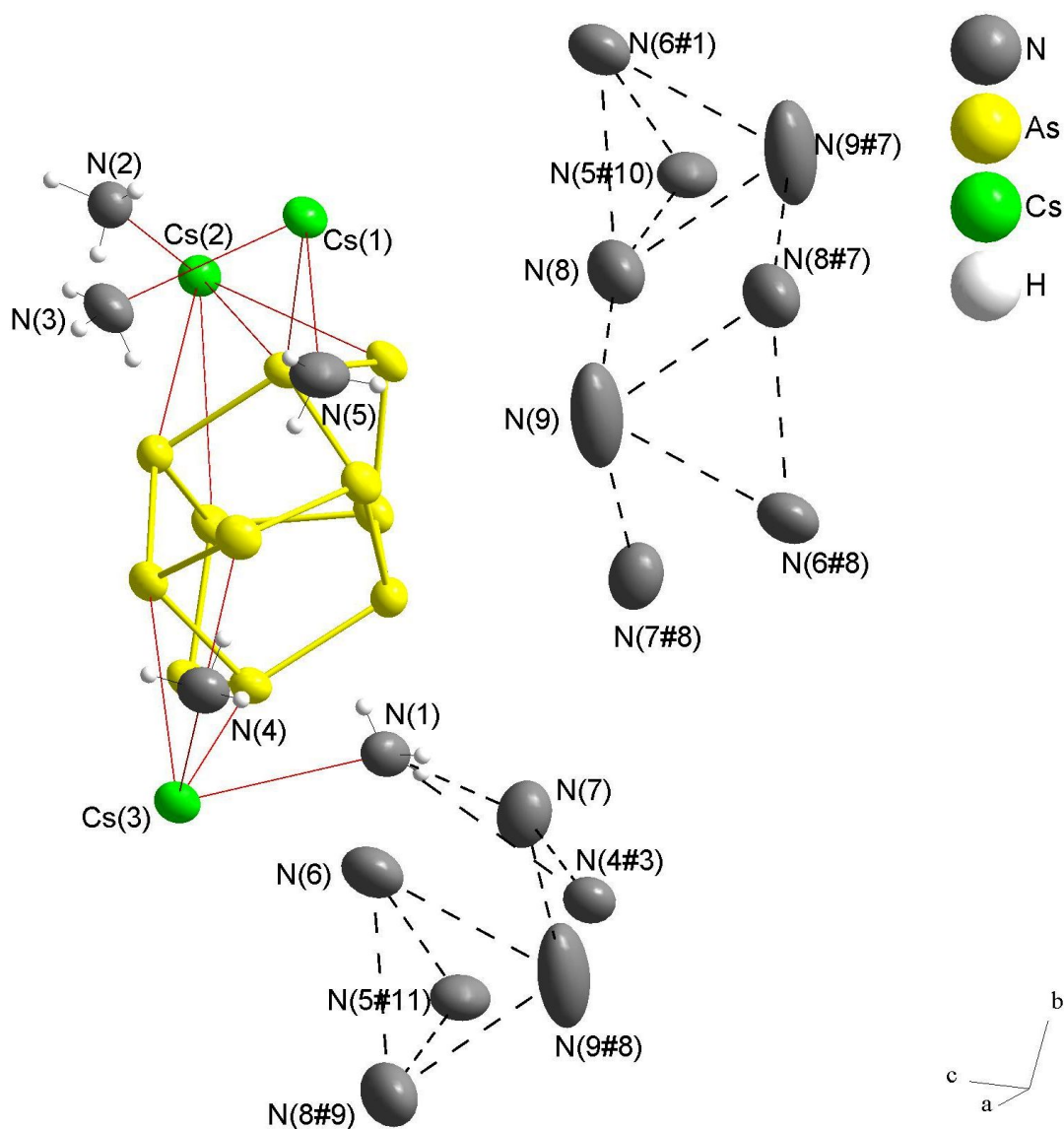


Abb. 3.28.: Dipol-Dipol-WW der Verbindung $[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone-6})]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{NH}_3$

Symmetrieoperationen: #1= $x, 1+y, z$; #3= $-x, -1-y, -z$; #7= $-1-x, -y, -z$; #8= $-1-x, -1-y, -z$; #9= $x, -1+y, z$; #10= $-1+x, y, z$; #11= $-1+x, -1+y, z$; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Kronenether nicht dargestellt

Über diese schwachen Wechselwirkungen sind die Stränge untereinander verknüpft. Die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$ kann also als Packung von $\{[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2\}_\infty$ -Strängen parallel zur *b*-Achse beschrieben werden (Abbildung 3.29).

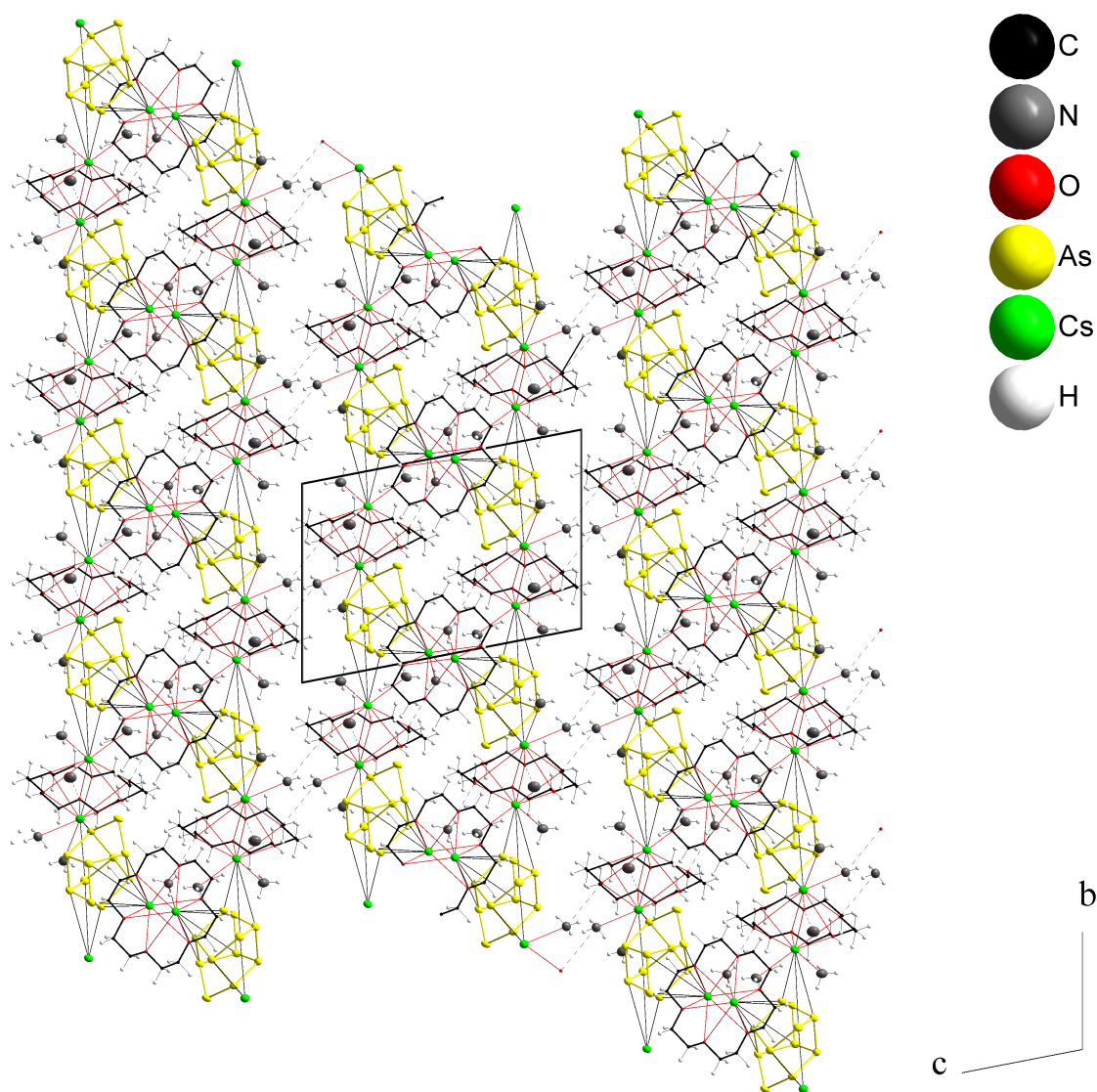


Abb. 3.29.: Packung der Verbindung $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Kronenether als Stabmodelle dargestellt

Die fünf definierbaren Wasserstoffbrücken der Kristallstruktur sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst.

D–H...A	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠D–H...A [°]
N(1)–H(37) ... N(7)	0.94(8)	2.55(9)	3.487(10)	176(7)
N(4)–H(48) ... N(7#3)	0.89(9)	2.61(9)	3.382(10)	146(7)
N(3)–H(43) ... O(4#4)	0.88(9)	2.48(9)	3.346(8)	169(7)
N(2)–H(40) ... O(7#1)	0.76(8)	2.64(8)	3.323(7)	150(7)

Tab. 3.15.: Wasserstoffbrücken der Verbindung $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{NH}_3$
Symmetrieeoperationen: #3= $-x, -1-y, -z$; #4= $-x, -y, 1-z$

3.3.4. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$

Darstellung

Rb_4As_6 (188 mg, 0.238 mmol) und [2.2.2]-crypt (~ 100 mg, ~ 0.27 mmol) wurden von Tobias Hanauer in einem Schlenkrohr abgewogen und ca. 15 mL flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Es resultierte eine gelb-orange Suspension. Am nächsten Tag wurde ca. 30 min lang PH_3 aufkondensiert. Dabei konnten rötliche Flocken in der Suspension beobachtet werden. Zusätzlich wurden einige Tropfen THF zugegeben um bei etwaigen NMR-Experimenten darauf shimen zu können. Die Reaktionslösung wurde bei -40°C gelagert. Nach fünf Jahren wurde das Schlenkgefäß untersucht und es konnten rote und orange Kristalle isoliert werden. Bei ersteren handelte es sich um Kristalle der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$, bei letzteren um die Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$, welche in Kapitel 3.3.5 diskutiert wird.

Röntgenographische Charakterisierung

Die Kristallstrukturanalyse der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$ ergab die triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Nach einer numerischen Absorptionskorrektur wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Atome C(38)-C(40) und O(13) des THF-Moleküls zeigen dabei auffallend große Ellipsoide. Zieht man die relativ großen Freiheitsgrade der Atome im $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ -Ring in Betracht und berücksichtigt, dass die Koordination von O(13) zu Rb(3) die einzige nennenswerte Ion-Dipol- bzw. Dipol-Dipol-WW des Moleküls ist, so kann man die großen Auslenkungsparameter erklären. Ein Fehlordnungsmodell ließ sich nicht anwenden. Die Wasserstoffatomlagen an den Atomen C(4), C(7), C(9), C(31), C(37) und C(40) sowie an allen Stickstoffatomen wurden mit dem HFIX-Befehl generiert. Die restlichen H-Atompositionen wurden aus der Differenzfourieranalyse erhalten und isotrop verfeinert.

Summenformel	$C_{40}H_{95}O_{13}N_9As_{11}Rb_3$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1990.78
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	Plättchen
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.916
μ [mm ⁻¹]	7.41
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	10.610(2)
b [Å]	13.130(3)
c [Å]	26.110(5)
α [°]	78.46(3)
β [°]	79.90(3)
γ [°]	77.83(3)
V [Å ³]	3449.8(12)
Z	2
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	10
φ -Inkrement [°]	0.9
φ -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	1952
Θ -Bereich [°]	1.92 - 25.56
R_{int}	0.105
$\pm h, \pm k, \pm l$	-12/12, -15/15, -31/31
Gemessene Reflexe	47225
Unabhängige Reflexe	11991
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	92.8
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.381/0.551
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0688/0.0384
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0877/0.0806
GooF	0.83
Restraints/Parameter	0/938
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.08/-0.62

Tab. 3.16.: Röntgenographische Charakterisierung von $[Rb([2.2.2]-crypt)]_2[Rb(NH_3)_2(thf)]As_{11} \cdot 3NH_3$

Beschreibung der Kristallstruktur

In Abbildung 3.30 ist Koordination des trishomocuban-analogen Polyarsenids der Kristallstruktur von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$ aufgezeichnet. Das As_{11}^{3-} -Anion wird dabei von $\text{Rb}(3)$ bzw. $\text{Rb}(3\#1)$ einmal η^2 -artig an der Kante $\text{As}(5)\text{--}\text{As}(11)$ bzw. η^5 -artig an einer pentagonalen Fläche ($\text{As}(1)\text{--}\text{As}(6)\text{--}\text{As}(8)\text{--}\text{As}(10)\text{--}\text{As}(7)$) des Käfiganions koordiniert. Die $\text{Rb}\text{--}\text{As}$ -Abstände liegen zwischen 3.550(2) Å und 4.669(2) Å (Mittelwert = 4.034(2) Å).

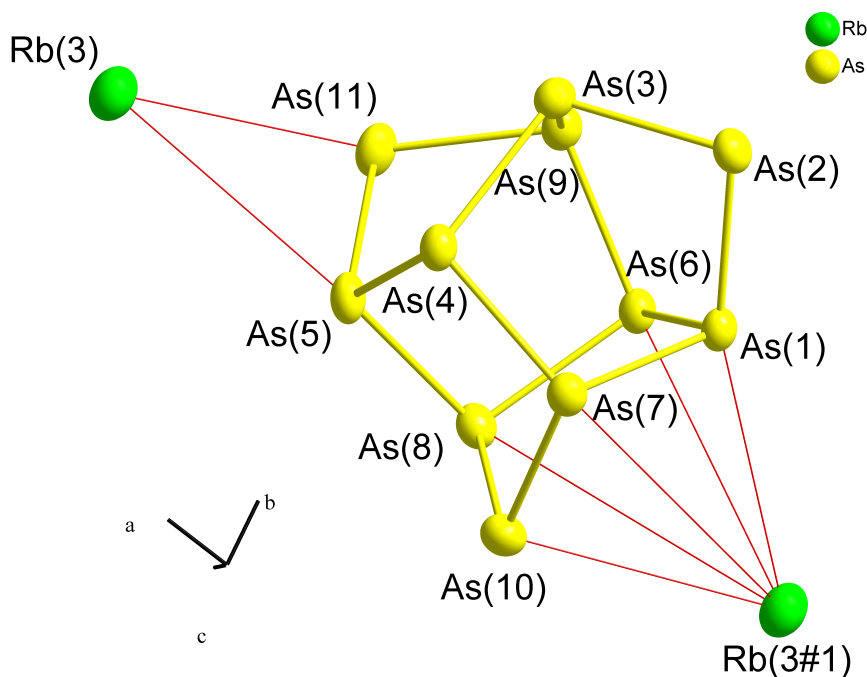
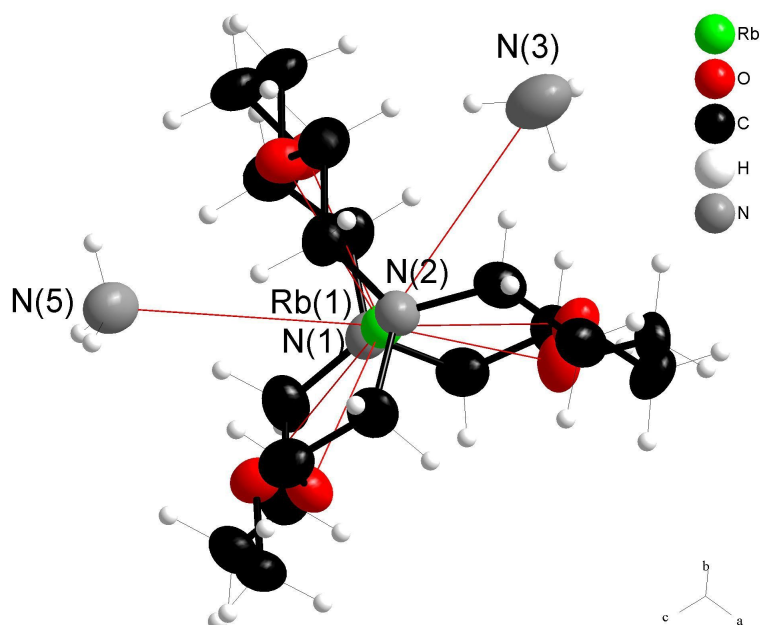


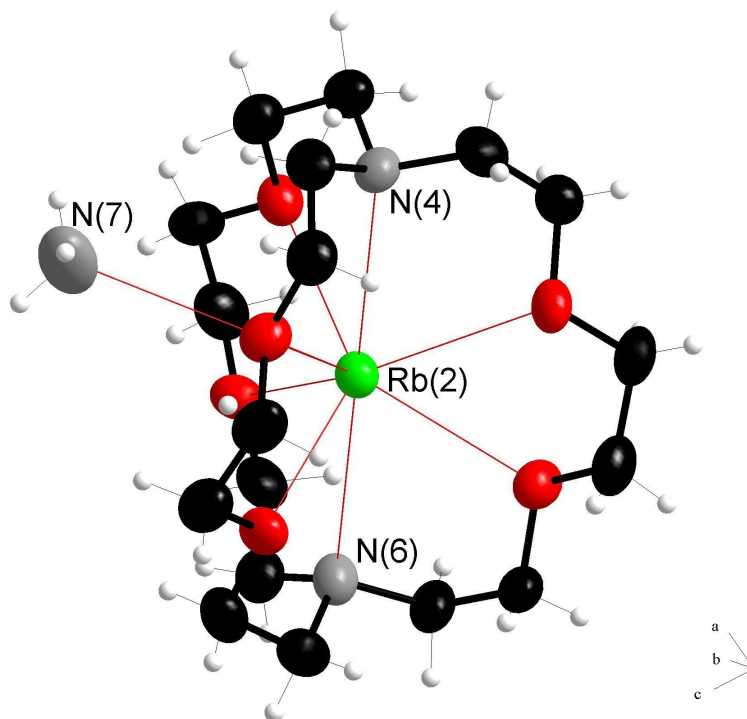
Abb. 3.30.: Anionenkoordination der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: $\text{As}(2)\text{--}\text{As}(1)$ 2.386(1), $\text{As}(2)\text{--}\text{As}(3)$ 2.391(1), $\text{As}(10)\text{--}\text{As}(8)$ 2.393(1), $\text{As}(10)\text{--}\text{As}(7)$ 2.400(1), $\text{As}(11)\text{--}\text{As}(5)$ 2.399(1), $\text{As}(11)\text{--}\text{As}(9)$ 2.386(1), $\text{As}(1)\text{--}\text{As}(7)$ 2.440(1), $\text{As}(1)\text{--}\text{As}(6)$ 2.468(1), $\text{As}(3)\text{--}\text{As}(9)$ 2.445(1), $\text{As}(3)\text{--}\text{As}(4)$ 2.473(1), $\text{As}(4)\text{--}\text{As}(7)$ 2.463(1), $\text{As}(4)\text{--}\text{As}(5)$ 2.471(1), $\text{As}(5)\text{--}\text{As}(8)$ 2.448(1), $\text{As}(6)\text{--}\text{As}(9)$ 2.477(1), $\text{As}(6)\text{--}\text{As}(8)$ 2.480(1); $\text{As}(1)\text{--}\text{As}(2)\text{--}\text{As}(3)$ 96.13(4), $\text{As}(8)\text{--}\text{As}(10)\text{--}\text{As}(7)$ 96.48(4), $\text{As}(9)\text{--}\text{As}(11)\text{--}\text{As}(5)$ 96.41(4), $\text{As}(2)\text{--}\text{As}(1)\text{--}\text{As}(7)$ 100.43(4), $\text{As}(2)\text{--}\text{As}(1)\text{--}\text{As}(6)$ 104.93(4), $\text{As}(7)\text{--}\text{As}(1)\text{--}\text{As}(6)$ 100.78(4), $\text{As}(2)\text{--}\text{As}(3)\text{--}\text{As}(9)$ 99.66(5), $\text{As}(2)\text{--}\text{As}(3)\text{--}\text{As}(4)$ 105.57(4), $\text{As}(9)\text{--}\text{As}(3)\text{--}\text{As}(4)$ 101.01(5), $\text{As}(7)\text{--}\text{As}(4)\text{--}\text{As}(5)$ 103.06(5), $\text{As}(7)\text{--}\text{As}(4)\text{--}\text{As}(3)$ 102.54(5), $\text{As}(5)\text{--}\text{As}(4)\text{--}\text{As}(3)$ 102.54(4), $\text{As}(11)\text{--}\text{As}(5)\text{--}\text{As}(8)$ 100.05(5), $\text{As}(11)\text{--}\text{As}(5)\text{--}\text{As}(4)$ 105.24(4), $\text{As}(8)\text{--}\text{As}(5)\text{--}\text{As}(4)$ 100.85(4), $\text{As}(1)\text{--}\text{As}(6)\text{--}\text{As}(9)$ 102.78(4), $\text{As}(1)\text{--}\text{As}(6)\text{--}\text{As}(8)$ 103.02(4), $\text{As}(9)\text{--}\text{As}(6)\text{--}\text{As}(8)$ 102.92(4), $\text{As}(10)\text{--}\text{As}(7)\text{--}\text{As}(1)$ 100.79(5), $\text{As}(10)\text{--}\text{As}(7)\text{--}\text{As}(4)$ 104.30(5), $\text{As}(1)\text{--}\text{As}(7)\text{--}\text{As}(4)$ 100.89(4), $\text{As}(10)\text{--}\text{As}(8)\text{--}\text{As}(5)$ 99.12(4), $\text{As}(10)\text{--}\text{As}(8)\text{--}\text{As}(6)$ 105.43(4), $\text{As}(5)\text{--}\text{As}(8)\text{--}\text{As}(6)$ 100.31(5), $\text{As}(11)\text{--}\text{As}(9)\text{--}\text{As}(3)$ 99.96(5), $\text{As}(11)\text{--}\text{As}(9)\text{--}\text{As}(6)$ 105.12(4), $\text{As}(3)\text{--}\text{As}(9)\text{--}\text{As}(6)$ 100.30(4); Symmetrieoperation: #1 = $-1+x, y, z$; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die beiden Rubidiumkationen $\text{Rb}(1)$ und $\text{Rb}(2)$ sind jeweils von einem $[2.2.2]\text{-Kryptand}$ molekül koordiniert. An $\text{Rb}(1)$ koordinieren zusätzlich zwei Ammoniakmoleküle, und es ergibt sich eine Koordinationszahl von zehn (Abbildung 3.31, (a)). $\text{Rb}(2)$ hat aufgrund von einer zusätzlichen Ammoniakkoordination die Koordinationszahl neun (Abbildung 3.31, (b)). Die $\text{Rb}\text{--}\text{O}$ -Abstände liegen zwischen 2.823(5) und 2.941(5) Å (Mittelwert = 2.895(5) Å).



(a) Koordinationssphäre Rb(1)



(b) Koordinationssphäre Rb(2)

Abb. 3.31.: Rb(1)- und Rb(2)-Koordination der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$
 ausgewählte Atomabstände [Å]: Rb(1)-N(1) 2.994(5), Rb(1)-N(2) 3.011(6), Rb(1)-N(3) 3.673(7), Rb(1)-N(5) 3.683(7),
 Rb(2)-N(4) 3.023(6), Rb(2)-N(6) 3.022(6), Rb(2)-N(7) 4.321(7);
 Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Das Rb(3)-Kation besitzt eine Koordinationszahl von zehn. Es wird von zwei symmetrieäquivalenten As_{11}^{3-} -Anionen (η^2 -, η^5 -), zwei Ammoniakmolekülen und einem Molekül THF koordiniert (Abbildung 3.32).

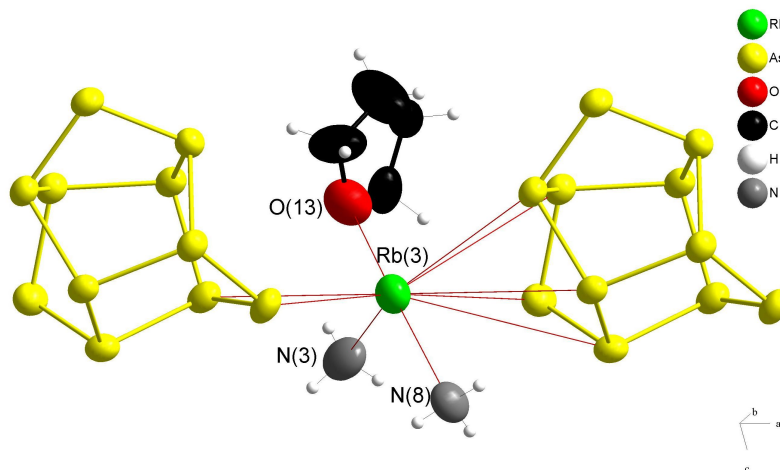


Abb. 3.32.: Rb(3)-Koordination der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å]: Rb(3)-N(3) 3.065(8), Rb(3)-N(8) 3.000(7), Rb(1)-O(13) 2.870(7);
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Als einziges Stickstoffatom ohne direkte Rubidiumkoordination wechselwirkt N(9) über Wasserstoffbrücken mit nahegelegenen Kryptand- und Ammoniakmolekülen (Abbildung 3.33).

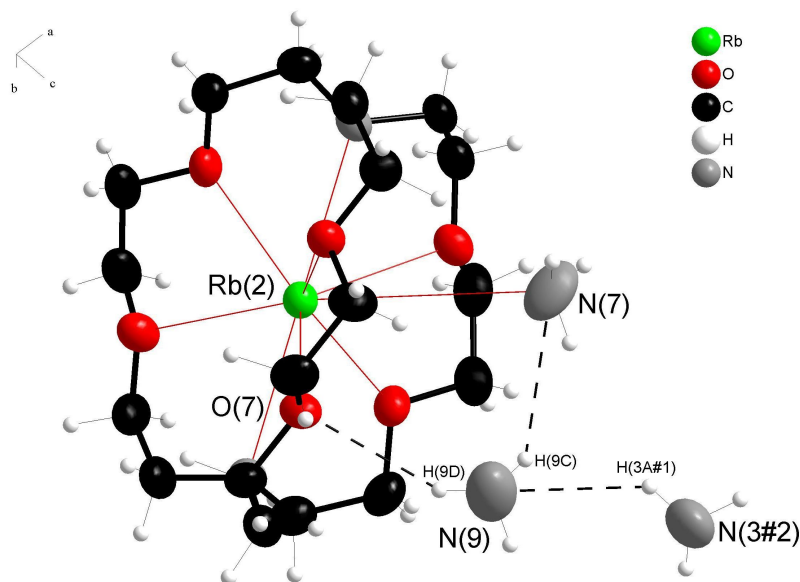


Abb. 3.33.: N(9)-WW der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: N(9)-H(3A#1) 2.67, N(9)-N(3#1) 3.40(1), H(9D)-O(7) 2.62, N(9)-O(7) 3.353(9), H(9C)-N(7) 2.76, N(9)-N(7) 3.45(1); N(9)-H(3A#1)-N(3#1) 137.4, N(9)-H(9D)-O(7) 137.9, N(9)-H(9C)-N(7) 133.3;

Symmetrioperation: #2 = $-1+x, 1+y, z$; bei generierten Wasserstoffatomen keine Fehlerangaben;
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Durch die verbrückende Koordination der Rb(3)-Kationen bilden sich $\{\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})\text{As}_{11}\}_\infty^{2-}$ -Stränge parallel zur kristallographischen a -Achse. Die Kristallstruktur von $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})\text{As}_{11}] \cdot 3\text{NH}_3$ lässt sich als Packung dieser Stränge und der dazwischen angeordneten $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]^+$ -Kationenkomplexe beschreiben (Abbildung 3.34).

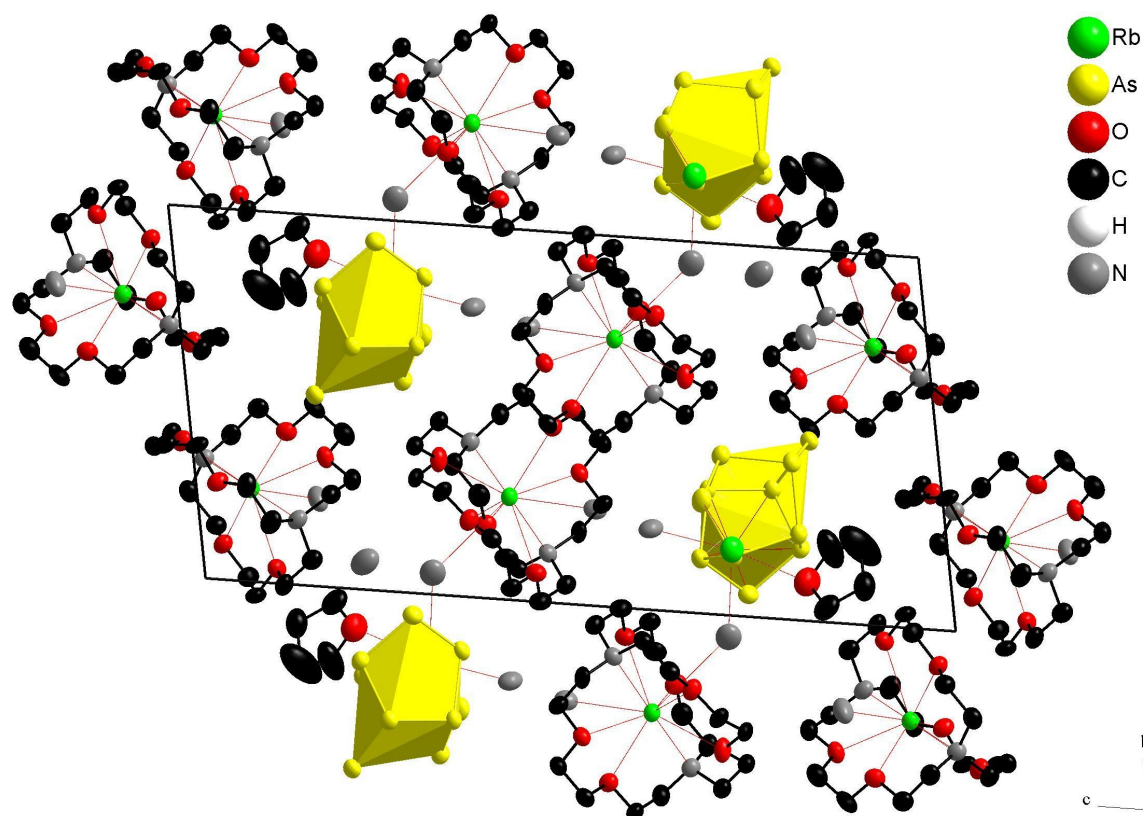


Abb. 3.34.: Packung der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})\text{As}_{11}] \cdot 3\text{NH}_3$
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht dargestellt

3.3.5. $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$ **Darstellung**

Die Darstellung kann unter Kapitel 3.3.4. eingesehen werden.

Röntgenographische Charakterisierung

Die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$ konnte in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) gelöst werden. Der untersuchte Kristall war stark verwachsen. Eine zweite Domäne konnte zwar indiziert, jedoch konnte aufgrund der schlechten Qualität der Messdaten keine zufriedenstellende Zwillingsverfeinerung durchgeführt werden. Der beste damit erhaltene R_I -Wert lag bei 0.2567 (alle Daten), der dazugehörige wR_2 -Wert bei 0.3083 (alle Daten). Deshalb wurde die Kristallstruktur als nicht verzwillingt verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden nach einer numerischen Absorptionskorrektur anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden mit dem HFIX-Befehl konstruiert.

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$ enthält ein trishomocuban-analoges As_{11}^{3-} -Anion, welches von drei $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]^+$ -Kationkomplexen umgeben ist. Die As–Rb-Abstände liegen über 6.0 Å, so dass es sich um ein isoliertes Polyarsenid ohne Kationenkontakte handelt. Die freien Elektronenpaare an den einzelnen Arsenatomen wechselwirken mit den umgebenden Wasserstoffatomen der Kryptand- und Ammoniakmoleküle über Ion-Dipol- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. In Abbildung 3.35 ist das Polyarsenid gezeigt. Zudem wurden die drei stärksten Wechselwirkungen zu den formal negativ geladenen Arsenatomen eingezeichnet.

Die drei Rubidiumkationen werden jeweils von einem Molekül [2.2.2]-Kryptand chelatisiert. Die O–Rb-Abstände liegen dabei zwischen 2.81(1) und 2.94(1) Å (Mittelwert = 2.90(1) Å). Die N–Rb-Abstände zwischen 2.97(2) und 3.03(2) Å (Mittelwert = 3.00(2) Å). Zudem koordiniert jeweils schwach ein Molekül Ammoniak. Die Koordinationszahl ist somit pro Atom acht oder neun, je nachdem ob das schwach koordinierende NH_3 zur Koordinationssphäre gezählt wird. An den zugehörigen Rubidium-Kryptandkomplex des $\text{Rb}(3)$ -Kations bindet N(9) über eine Wasserstoffbrücke zu O(17). Dies ist die stärkste beobachtbare Wechselwirkung des N(9)-Atoms in der Kristallstruktur. Die Koordinationssphären der Rubidiumkationen sowie die Wasserstoffbrücke des N(9)-Atoms sind in Abbildung 3.36 wiedergegeben.

In Abbildung 3.37 ist die räumliche Anordnung der Käfiganionen und der Kationenkomplexe der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$ in Richtung der kristallographischen a -Achse gezeigt.

Summenformel	$C_{54}H_{120}O_{18}N_{10}As_{11}Rb_3$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	2269.06
Kristallfarbe	orange
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.763
μ [mm ⁻¹]	6.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [Å]	15.058(3)
b [Å]	24.073(5)
c [Å]	23.655(5)
α [°]	90
β [°]	94.38(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	8550(3)
Z	4
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min.]	7
φ -Inkrement [°]	1.0
φ -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	4492
Θ -Bereich [°]	1.90 - 25.64
R_{int}	0.241
$\pm h, \pm k, \pm l$	-18/18, -29/28, -28/28
Gemessene Reflexe	115879
Unabhängige Reflexe	15083
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	93.3
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.245/0.321
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.1590/0.0984
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.2486/0.2244
GooF	0.95
Restraints/Parameter	0/869
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	2.11/-1.60

Tab. 3.17.: Röntgenographische Charakterisierung von $[Rb([2.2.2]-crypt)]_3As_{11} \cdot 4NH_3$

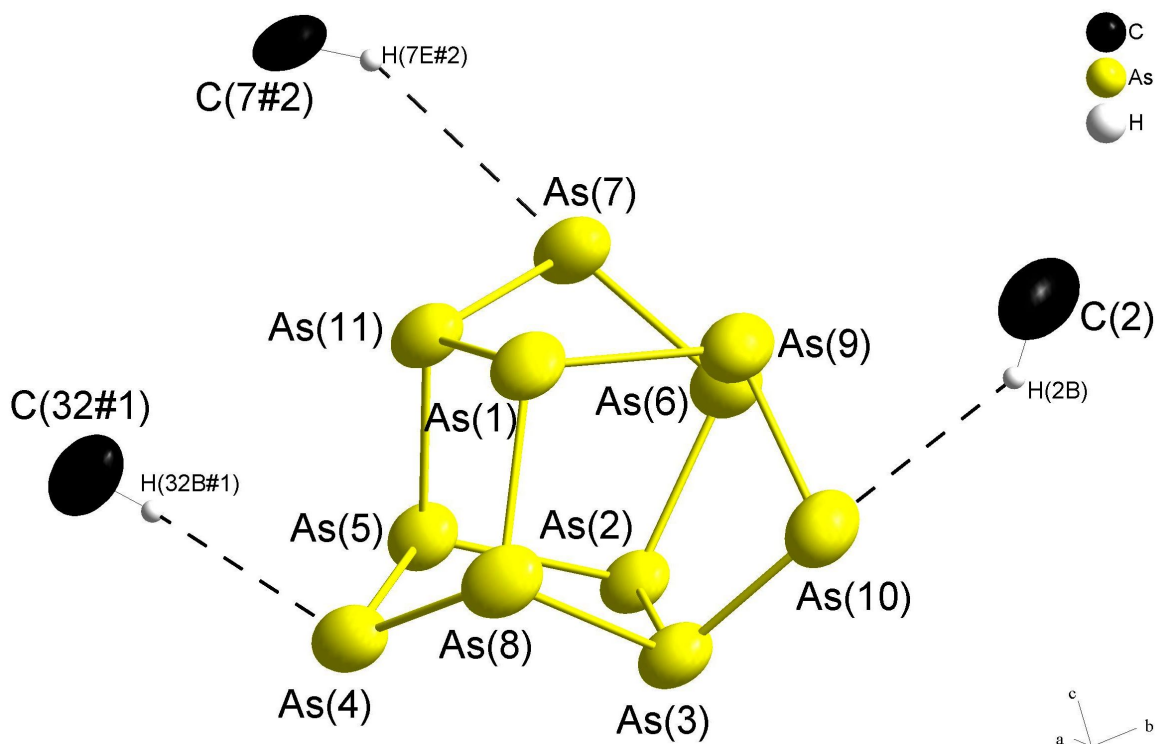


Abb. 3.35.: As_{11}^{3-} -Anion der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: As(4)-As(5) 2.371(3), As(4)-As(8) 2.376(3), As(7)-As(6) 2.389(3), As(7)-As(11) 2.380(3), As(10)-As(9) 2.385(3), As(10)-As(3) 2.379(3), As(1)-As(9) 2.463(3), As(1)-As(8) 2.487(3), As(1)-As(11) 2.495(3), As(2)-As(6) 2.461(3), As(2)-As(5) 2.462(2), As(2)-As(3) 2.473(3), As(3)-As(8) 2.444(2), As(5)-As(11) 2.427(2), As(6)-As(9) 2.444(3), As(4)-H(32B#1) 3.019, As(4)-C(32#1) 3.99(2), As(7)-H(7E#2) 3.147, As(7)-C(7#2) 3.98(2), As(10)-H(2B) 3.075, As(10)-C(2) 3.74(2); As(5)-As(4)-As(8) 96.64(9), As(11)-As(7)-As(6) 96.00(9), As(3)-As(10)-As(9) 96.76(9), As(9)-As(1)-As(8) 103.53(9), As(9)-As(1)-As(11) 101.79(9), As(8)-As(1)-As(11) 102.33(9), As(6)-As(2)-As(5) 102.91(8), As(6)-As(2)-As(3) 102.14(9), As(5)-As(2)-As(3) 103.07(8), As(10)-As(3)-As(8) 99.92(9), As(10)-As(3)-As(2) 106.1(1), As(8)-As(3)-As(2) 100.3(1), As(4)-As(5)-As(11) 101.06(8), As(4)-As(5)-As(2) 105.28(9), As(11)-As(5)-As(2) 100.65(9), As(7)-As(6)-As(9) 99.36(9), As(7)-As(6)-As(2) 105.40(9), As(9)-As(6)-As(2) 101.31(9), As(4)-As(8)-As(3) 100.83(8), As(4)-As(8)-As(1) 105.1(1), As(3)-As(8)-As(1) 99.82(9), As(10)-As(9)-As(6) 100.07(9), As(10)-As(9)-As(1) 103.9(1), As(6)-As(9)-As(1) 101.03(9), As(7)-As(11)-As(5) 101.00(8), As(7)-As(11)-As(1) 105.2(1), As(5)-As(11)-As(1) 100.30(9), As(4)-H(32B#1)-C(32#1) 176.08, As(7)-H(7E#2)-C(7#2) 144.65, As(10)-H(2B)-C(2) 127.19;

Symmetrioperation: #1= 1.5-x, y-0.5, 1.5-z, #2= x-0.5, 0.5-y, 0.5+z; bei generierten Wasserstoffatomen keine Fehlerangaben; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

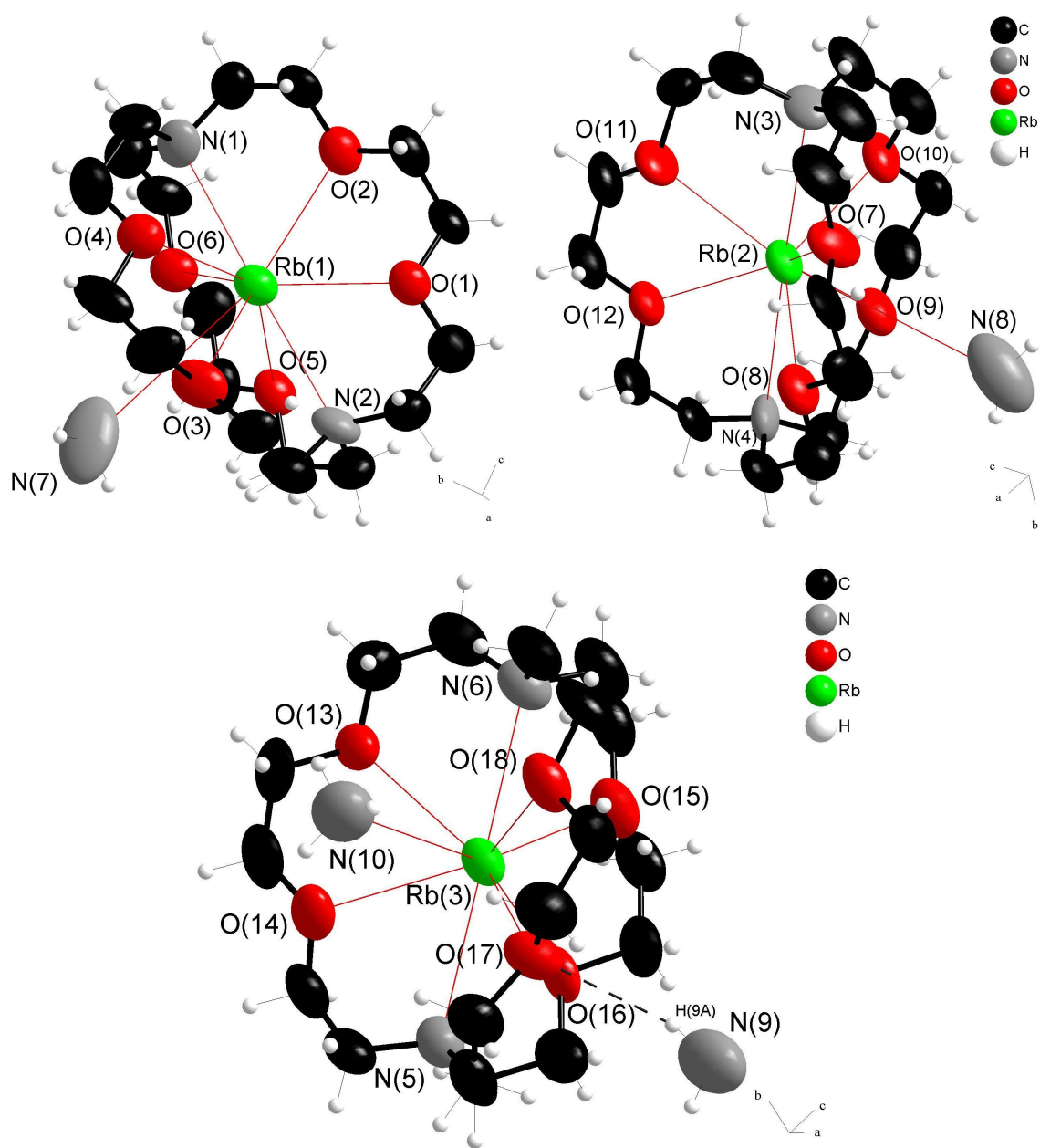


Abb. 3.36.: Koordination der Rb-Kationen der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Rb(1)-N(7) 4.15(3), Rb(2)-N(8) 4.39(3), Rb(3)-N(10) 3.76(2), O(17)-H(9A) 2.549, O(17)-N(9) 3.41(3); O(17)-H(9A)-N(9) 164.42; bei generierten Wasserstoffatomen keine Fehlerangaben; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

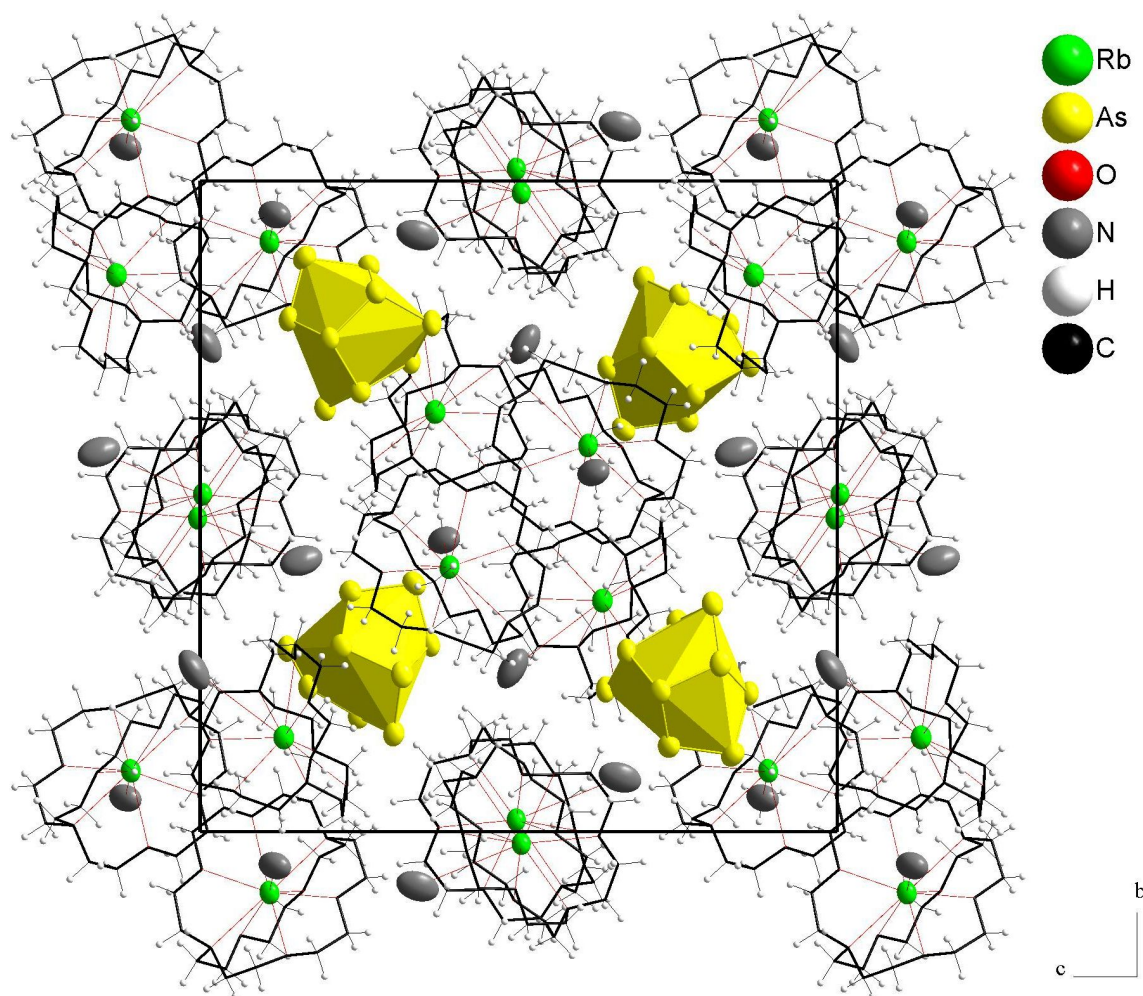
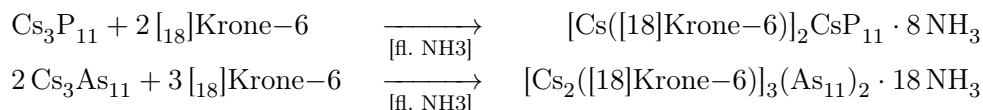


Abb. 3.37.: Packung der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4\text{NH}_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Kryptandmoleküle als Stabmodelle abgebildet

3.3.6. Zusammenfassung und Diskussion

Die Darstellung von $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ und $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$ kann als Solvatation der beiden entsprechenden Festkörperphasen Cs_3P_{11} bzw. $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ aufgefasst werden (16).



16

$[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4\text{NH}_3$ wurden aus dem gleichen Reaktionsansatz durch Umsetzung von Rb_4As_6 in flüssigem Ammoniak erhalten. Die inkongruente Solvatation des metastabilen As_6^{4-} -Anions in fl. NH_3 ^[95], welche auch schon unter Kapitel 3.2.5 beschrieben wurde, generiert unter anderem die trishomocuban-analoge Polarsenide in Lösung, welche hier in zwei verschiedenen Kristallstrukturen auskristallisiert wurden.

$[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ lässt sich sehr gut mit der von Tobias Hanauer synthetisierten Arsenverbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ ^[106] und dem von Jörg Daniels erhaltenen $(\text{Net}_3\text{Me})_2\text{CsP}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ -Ammoniakat^[111] vergleichen. Alle drei Verbindungen enthalten in ihrer Kristallstruktur $\{\text{CsPn}_{11}\}_\infty^{2-}$ -Stränge. Diese sind durch Alkalimetall-Kronenether-Komplexe oder Ammoniumkationen voneinander getrennt. Die auftretende Lagenfehlordnung des verbrückenden Cäsiumatoms in $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ steht der Besetzungsfehlordnung des verbrückenden Cäsiumatoms in $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ gegenüber. Im ersten Fall ist eine Lage zu $\frac{1}{3}$ (32.5%) und die zweite zu $\frac{2}{3}$ (67.5%) besetzt. Dies konnte nur durch einen Symmetrieabstieg in die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe Cc in der Verfeinerung berücksichtigt werden. Bei $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ ist das verbrückende Cäsiumatom halbbesetzt und ein Symmetrieabstieg ist nicht nötig, so dass die Verfeinerung der Strukturlösung in $C2/c$ gelang. Die beiden Verbindungen weisen also isotype Strukturen auf.

In $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$ liegen $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ -Einheiten vor, welche über Koordination von drei $[18]\text{Krone}-6$ -Moleküle miteinander verknüpft sind. Die Kristallstruktur enthält die bisher nur von Markus Hamberger beobachtete, gleichzeitige Koordination von einem Kronenethermolekül an zwei Cs^+ -Kationen^[112]. Daraus und durch die räumliche Anordnung der drei Kationlagen um den As_{11}^{3-} -Käfig ergeben sich Stränge von $[\text{Cs}_3\text{As}_{11}]_2$ -Dimeren in der Kristallstruktur.

In $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$ und $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4\text{NH}_3$ wurde als Chelatligand $[2.2.2]$ -Kryptand verwendet. Dies führt zu isolierten $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})(\text{NH}_3)_x]$ -Komplexen in den Kristallstrukturen. Im ersten Fall wurden zwei Rubidiumkationen in diesen Komplexen koordiniert, während eines die enthaltenen Undecaarsenide verknüpfte. Somit wurde erneut eine Verbindung vergleichbar mit $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$, $(\text{Net}_3\text{Me})_2\text{CsP}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ ^[111] und $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ ^[106] erhalten, welche $\{\text{A}^1\text{Pn}_{11}\}_\infty^{2-}$ -Stränge enthält. Die Rubidium-Kryptand-Komplexe separieren diese. Zudem kristallisiert in dieser Verbindung neben Ammoniak auch ein Molekül THF pro Formeleinheit aus. Dieser Einbau von

mehr als einer Sorte eines ungeladenen Solvatmoleküls in eine Kristallstruktur wurde aus flüssigem Ammoniak bisher noch nicht beobachtet. Durch die Koordination aller Rubidiumkationen in Kryptand-Komplexen enthält $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4\text{NH}_3$ isolierte As_{11}^{3-} -Polyanionen. Vergleichbare Verbindungen, welche ebenfalls isolierte Polypnikogenide enthalten, sind das Ammoniakat $[\text{K}([18]\text{Krone-6})]_6(\text{Sb}_{11})_2 \cdot 23\text{NH}_3$ ^[106] und die beiden aus en dargestellten Salze $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11}$ ^[105] und $[\text{Na}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{Sb}_{11}$ ^[107].

In Tabelle 3.18 werden die Pn_{11}^{3-} -Anionen der erhaltenen Verbindungen mit Beispielen aus der Literatur verglichen.

	A_m [Å]	B_m [Å]	C_m [Å]	H [Å]	Q	γ_m [°]	δ_m [°]
1	2.255	2.219	2.174	3.762	1.67	95.6	102.4
2	2.247	2.201	2.159	3.745	1.66	95.48 ^a	101.81 ^a
3	2.246	2.210	2.163	3.779	1.68	96.23	101.12
4	2.476	2.446	2.389	4.150	1.68	96.5	102.5
5	2.472	2.444	2.393	4.122	1.70	96.3	102.8
6	2.468	2.437	2.392	4.139	1.68	96.0	102.5
7	2.474	2.438	2.380	4.121	1.67	96.5	102.6
8	2.453	2.433	2.377	4.054	1.65	96.8	103.5
9	2.457	2.439	2.388	4.16	1.69	96.0	102.1
10	2.469	2.436	2.394	4.14	1.68	95.6	102.4

Tab. 3.18.: Vergleich verschiedener Pn_{11}^{3-} -Anionen

Abk.: 1= $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$, 2= $(\text{NEt}_3\text{Me})_2\text{CsP}_{11} \cdot 5\text{NH}_3$ ^[111], 3= $\text{Cs}_3\text{P}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$ ^[113], 4= $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone-6})]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$, 5= $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3\text{NH}_3$, 6= $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_2\text{CsAs}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ ^[106], 7= $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4\text{NH}_3$, 8= $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11}$ ^[105], 9= $\text{Rb}_3\text{As}_{11}$ ^[114], 10= $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ ^[114];

^a= in der Publikation wurden nur exemplarische Winkel und kein arithmetisches Mittel über die gesamten Winkel angegeben;

Die Pn_{11}^{3-} -Käfige der vier neu dargestellten Ammoniakate zeigen keine signifikante Abweichung ihrer Kenndaten von Beispielen aus der Literatur. Das Polyarsenid der Verbindung $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4\text{NH}_3$, welches keine direkten Kationenkontakte aufweist, zeigt wegen der höchsten Ladungskonzentration den kleinsten Q -Wert, vergleichbar dem in $[\text{K}([2.2.2]\text{-crypt})]_3\text{As}_{11}$ ^[105]. Die restlichen drei Verbindungen sind vergleichbar mit den beiden Festkörperphasen. Durch die direkten Kation-Anion-Kontakte wird die Ladungskonzentration im Käfig verringert und der Q -Wert steigt.

3.4. Heptaarsenid-Dimer

3.4.1. Einleitung

In Kapitel 3.2 wurden die nortricylan-analogen Heptapnikogenide behandelt. Das häufige Strukturmotiv der Heptapnikogenide tritt auch als Grundbaueinheit in zahlreichen anionischen Teilstrukturen von Zintlphasen auf. Die größte Vielfalt zeigen die Polyphosphide. In Festkörperverbindungen bilden sie Strukturen mit unterschiedlich stark verknüpften P_7 -Oligomeren bzw.

-Polymeren^[28] aus. Von den schwereren Homologen (As, Sb) sind in Festkörperverbindungen hingegen nur die monomeren Pn_7^{3-} -Anionen bekannt^[89]. Auf lösungsschemischen Weg konnten bisher nur vereinzelte Beispiele von verknüpften Heptapnikogeniden erhalten werden. Davon ist das $\text{P}_{21}^{3-}/(\text{P}_7)_3^{3-}$ -Anion (siehe Kapitel 3.5.) das Oligomer mit dem höchsten Kondensationsgrad^[115–117]. Desweiteren sind drei Beispiele für $\text{P}_{14}^{4-}/(\text{P}_7)_2^{4-}$ -Anionen bekannt^[118–120]. Für die schweren Homologe ist bisher nur das As_{14}^{4-} -Anion charakterisiert^[118]. Die Darstellung der vorgestellten Beispiele kann als oxidative Kopplung der Pn_7^{3-} -Anionen aufgefasst werden. Im Zuge dieser Arbeit konnte man nun ein weiteres Beispiel für die Kopplung zweier As_7^{3-} -Anionen erhalten und somit das zweite As_{14}^{4-} -Anion synthetisieren und charakterisieren.

3.4.2. $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$

Darstellung

Es wurden 100.0 mg K_3As_7 (0.156 mmol) mit 100.0 mg $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0.156 mmol) in Gegenwart von $[\text{18}]\text{Krone}-6$ in ca. 15 mL flüssigem Ammoniak umgesetzt. Nach einer Lagerung von einem Jahr bei -40°C konnten rot-orange Kristalle isoliert werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigte, dass es sich um die Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]\text{As}_7 \cdot 7 \text{NH}_3$ handelte. Trotz mehrerer Messungen an verschiedenen Kristallen konnte kein verwertbarer Datensatz dieser Verbindung erhalten werden. Ein weiteres Jahr später wurde erneut nach Kristallen gesucht. Nun konnten tiefrote Kristalle gefunden werden. Nach einer nun erfolgreichen Kristallstrukturrechnung konnte die Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$ charakterisiert werden.

Röntgenografische Charakterisierung

Die Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Bei der Messung des Kristalls traten mehrere Frames auf, welche einen überdurchschnittlich hohen R_{int} aufwiesen. Diese wurden bei der Integration der Daten nicht berücksichtigt. Darunter litt die Vollständigkeit gegenüber Θ mit nur 86.2 %. Eine analytische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Neben der ersten Lage des As_{14}^{4-} -Anions konnte eine zweite Lage des Dimers gefunden werden. Mit dem PART-Befehl wurde eine Lagenfehlordnung definiert. Die zweite Lage war zu 4.7 % besetzt. In Abbildung 3.38 ist die Fehlordnung aufgezeigt. In der Beschreibung der Kristallstruktur wird wegen besserer Übersichtlichkeit nur auf die mit 95.3 % dominierende Lage eingegangen. Für die Strukturrechnung wurde sie jedoch in Betracht gezogen. Bis auf die zweite Lage des As_{14}^{4-} -Anions konnten alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden mit dem HFIX-Befehl generiert. Ein $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_3]$ -Komplex der Kristallstruktur zeigt auffallend große Elipsoide. Es wurde versucht mit Splitlagen zu verfeinern, jedoch konnte kein passendes Fehlordnungsmodell gefunden werden.

Summenformel	$C_{48}H_{129}O_{24}N_{11}K_4As_{14}$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	2449.9
Kristallfarbe	tiefrot
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.705
μ [mm ⁻¹]	7.559
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [Å]	14.1001(4)
b [Å]	31.9804(8)
c [Å]	21.3019(6)
α [°]	90
β [°]	96.626(2)
γ [°]	90
V [Å ³]	9541.4(4)
Z	4
Diffraktometer	Oxford Diffraction SuperNova
Röntgenstrahlung	Cu/ $K\alpha$ (Spiegel-Monochromator)
Wellenlänge [Å]	1.54178
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	55
Belichtungszeit [sec]	12.5 ($\Theta = 40.8939^\circ$), 300.0 ($\Theta = 101.1429^\circ$)
ω -Inkrement [°]	1.0
ω -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	4896
Θ -Bereich [°]	3.44 - 66.86
R_{int}	0.0624
$\pm h, \pm k, \pm l$	-16/15, -37/30, -25/23
Gemessene Reflexe	24212
Unabhängige Reflexe	9759
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	86.2
Absorptionskorrektur	analytisch
T_{min}/T_{max}	0.432/0.674
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.1285/0.0910
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.2870/0.2617
GooF	1.33
Restraints/Parameter	0/978
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.33/-1.433

Tab. 3.19.: Röntgenographische Charakterisierung von $[K([18]Krone-6)]_4As_{14} \cdot 11NH_3$

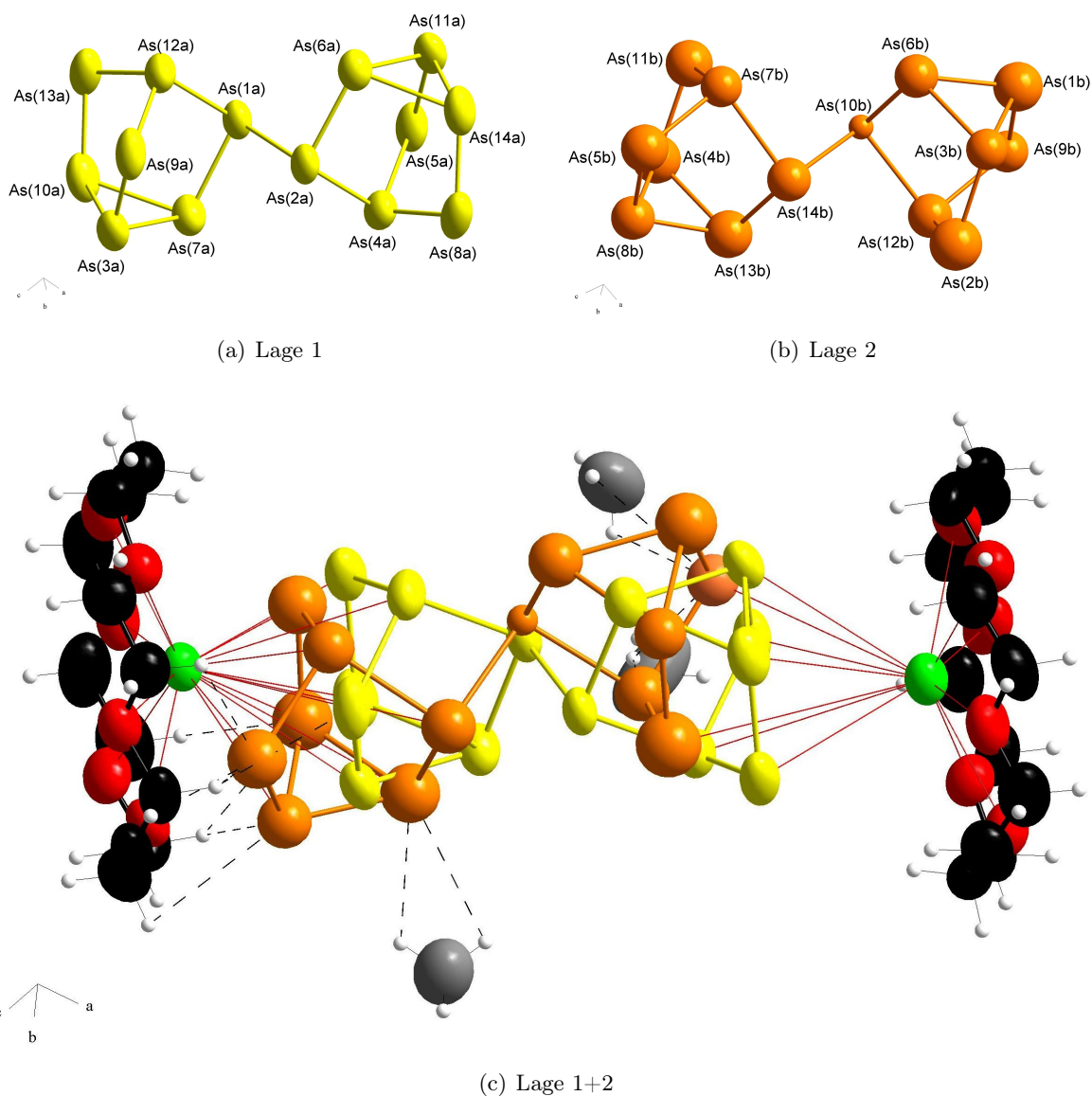


Abb. 3.38.: Lagenfehlordnung der Verbindung $[K([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$

Lage 1 = gelb, Lage 2 = orange; zweite Lage (b) nur isotrop verfeinert

Beschreibung der Kristallstruktur

Alle Atome der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11\text{NH}_3$ liegen auf allgemeinen Lagen. Das enthaltene As_{14}^{4-} -Anion kann als Dimer aus zwei oxidativ gekoppelten As_7^{3-} -Käfigen aufgefasst werden. Das Anion wird von zwei Kaliumkationen ($\text{K}(1)$, $\text{K}(2)$) η^4 -artig koordiniert. Die $\text{K}-\text{As}$ -Abstände liegen zwischen 3.512(3) und 3.787(3) Å (Mittelwert = 3.666(3) Å). Die beiden Kaliumatome werden zudem von zwei Kronenethermolekülen koordiniert. Die $\text{K}-\text{O}$ -Abstände betragen 2.81(1)-3.08(1) Å (Mittelwert = 2.96(1) Å). Es resultiert die Koordinationszahl zehn für $\text{K}(1)$ und $\text{K}(2)$. Aus der Ebene der Kronenethermoleküle ist $\text{K}(1)$ um 0.998(3) Å, $\text{K}(2)$ um 1.042(3) Å herausgerückt (Abbildung 3.39).

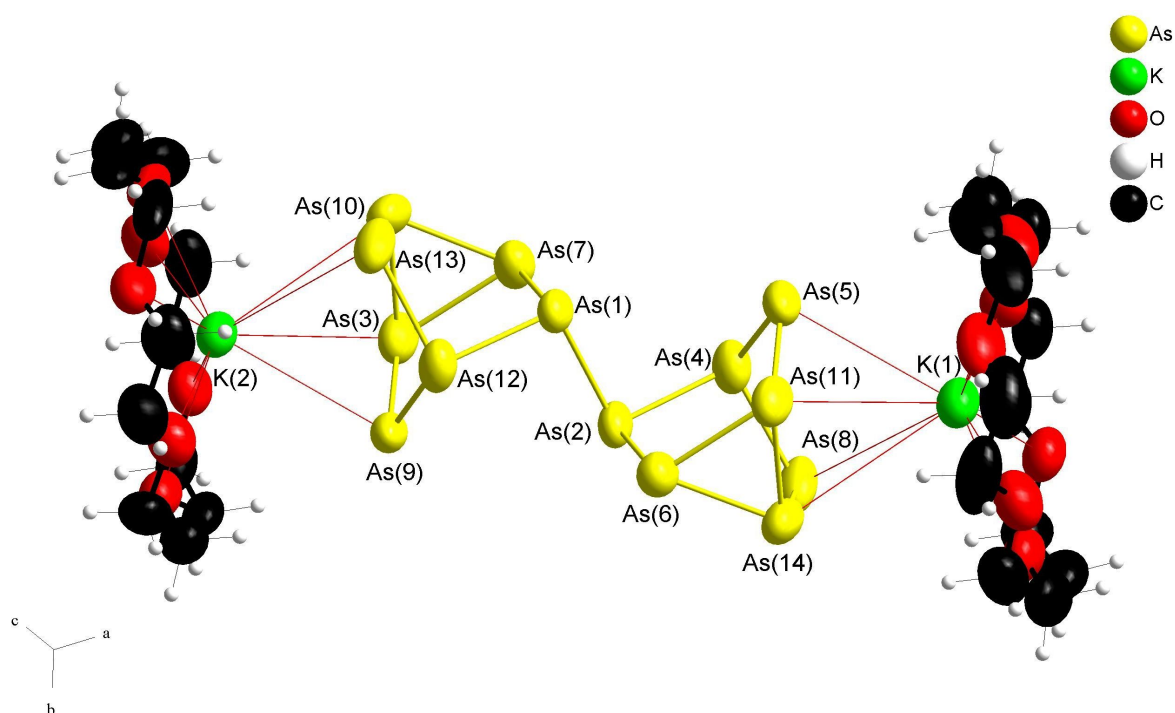


Abb. 3.39.: Anionenkoordination der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: $\text{As}(3)-\text{As}(7)$ 2.479(6), $\text{As}(3)-\text{As}(10)$ 2.481(2), $\text{As}(7)-\text{As}(10)$ 2.474(2), $\text{As}(6)-\text{As}(11)$ 2.462(2), $\text{As}(6)-\text{As}(14)$ 2.470(2), $\text{As}(11)-\text{As}(14)$ 2.485(2), $\text{As}(1)-\text{As}(7)$ 2.396(3), $\text{As}(9)-\text{As}(3)$ 2.341(2), $\text{As}(13)-\text{As}(10)$ 2.364(3), $\text{As}(2)-\text{As}(6)$ 2.397(2), $\text{As}(5)-\text{As}(11)$ 2.346(2), $\text{As}(8)-\text{As}(14)$ 2.368(3), $\text{As}(12)-\text{As}(13)$ 2.390(2), $\text{As}(12)-\text{As}(9)$ 2.366(2), $\text{As}(12)-\text{As}(1)$ 2.436(2), $\text{As}(4)-\text{As}(2)$ 2.438(2), $\text{As}(4)-\text{As}(5)$ 2.386(2), $\text{As}(4)-\text{As}(8)$ 2.387(2), $\text{As}(7)-\text{As}(3)-\text{As}(10)$ 59.84(6), $\text{As}(10)-\text{As}(7)-\text{As}(3)$ 60.14(6), $\text{As}(7)-\text{As}(10)-\text{As}(3)$ 60.02(6), $\text{As}(11)-\text{As}(6)-\text{As}(14)$ 60.52(6), $\text{As}(6)-\text{As}(11)-\text{As}(14)$ 59.90(6), $\text{As}(6)-\text{As}(14)-\text{As}(11)$ 59.58(6), $\text{As}(9)-\text{As}(3)-\text{As}(7)$ 106.45(7), $\text{As}(9)-\text{As}(3)-\text{As}(10)$ 106.34(9), $\text{As}(1)-\text{As}(7)-\text{As}(3)$ 104.93(8), $\text{As}(1)-\text{As}(7)-\text{As}(10)$ 98.53(8), $\text{As}(13)-\text{As}(10)-\text{As}(3)$ 105.80(8), $\text{As}(13)-\text{As}(10)-\text{As}(7)$ 106.09(7), $\text{As}(2)-\text{As}(6)-\text{As}(11)$ 105.16(8), $\text{As}(2)-\text{As}(6)-\text{As}(14)$ 98.08(8), $\text{As}(5)-\text{As}(11)-\text{As}(6)$ 107.08(7), $\text{As}(5)-\text{As}(11)-\text{As}(14)$ 105.96(8), $\text{As}(8)-\text{As}(14)-\text{As}(11)$ 105.86(9), $\text{As}(7)-\text{As}(1)-\text{As}(12)$ 100.77(8), $\text{As}(3)-\text{As}(9)-\text{As}(12)$ 99.75(8), $\text{As}(10)-\text{As}(13)-\text{As}(12)$ 99.21(8), $\text{As}(11)-\text{As}(5)-\text{As}(4)$ 99.42(8), $\text{As}(14)-\text{As}(8)-\text{As}(4)$ 98.88(8), $\text{As}(6)-\text{As}(2)-\text{As}(4)$ 100.88(7), $\text{As}(1)-\text{As}(12)-\text{As}(9)$ 103.59(9), $\text{As}(1)-\text{As}(12)-\text{As}(13)$ 92.54(9), $\text{As}(9)-\text{As}(12)-\text{As}(13)$ 105.38(7), $\text{As}(2)-\text{As}(4)-\text{As}(5)$ 103.64(8), $\text{As}(2)-\text{As}(4)-\text{As}(8)$ 93.30(8), $\text{As}(5)-\text{As}(4)-\text{As}(8)$ 104.64(8), $\text{As}(12)-\text{As}(1)-\text{As}(2)$ 100.17(9), $\text{As}(7)-\text{As}(1)-\text{As}(2)$ 94.05(9), $\text{As}(6)-\text{As}(2)-\text{As}(1)$ 95.81(9), $\text{As}(4)-\text{As}(2)-\text{As}(1)$ 98.83(8);

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Das K(3)-Atom wird ebenfalls von einem Molekül [18]Krone-6 und apikal von zwei Molekülen Ammoniak koordiniert. Die K–O-Abstände liegen zwischen 2.76(1) und 2.879(9) Å (Mittelwert = 2.80(1) Å), um 0.205(3) Å ist das Kation aus der Ebene entrückt. Die Kationenumgebung ist in Abbildung 3.40 abgebildet.

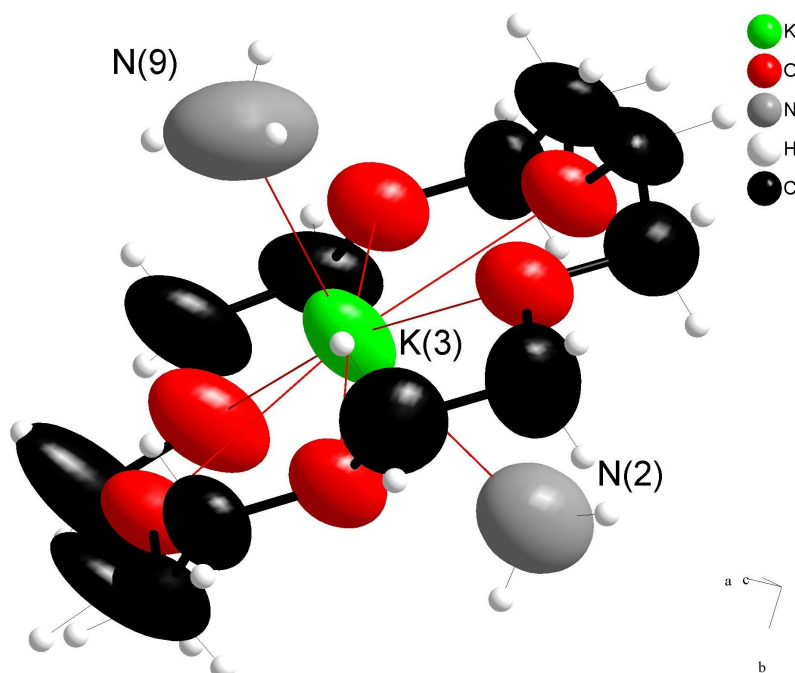


Abb. 3.40.: K(3)-Koordination der Verbindung $[K([18]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å]: K(3)–N(2) 2.83(2), K(3)–N(9) 2.91(2);
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Auch das K(4)-Kation wird von einem Kronenethermolekül gebunden. Die K–O-Abstände betragen 2.83(2) bis 2.97(2) Å (Mittelwert = 2.89(2) Å). Desweiteren koordinieren apikal drei Ammoniakmoleküle, zwei davon von der selben Seite. Dadurch wird die bevorzugte, annähernd planare Konformation des Kronenethers zu einer wannenförmigen Konformation, da dies dem Raumbedarf des 2:1-Verhältnisses der apikalen Koordination sterisch besser Rechnung trägt (Abbildung 3.41).

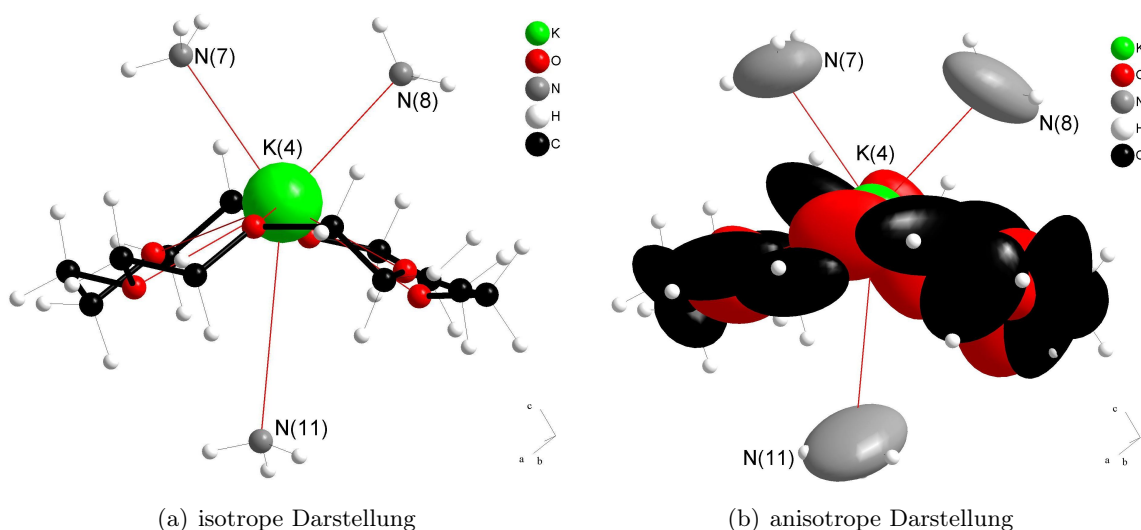


Abb. 3.41.: K(4)-Koordination der Verbindung $[K([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: K(4)-N(7) 2.93(1), K(4)-N(8) 2.90(2), K(4)-N(11) 3.98(2), N(7)-K(4)-N(8) 76.9(6);
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die restlichen sechs kristallographisch unabhängigen Ammoniakmoleküle der Kristallstruktur verbinden die beiden Kationkomplexe $[K([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]^+$ und $[K([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_3]^+$ mit dem Anionkomplex $\{[K([18]\text{Krone}-6)]_2\text{As}_{14}\}^{2-}$ über Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. In Tabelle 3.20 sind die definierbaren schwachen Wasserstoffbrücken der Struktur aufgelistet.

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	∠D-H...A [°]
N(1)-H(1C')...N(5)	0.91	2.523	3.378	156.7
N(1)-H(1E)...O(9)	0.91	2.450	3.219	142.4
N(3)-H(3E)...N(5#1)	0.91	2.565	3.455	166.2
N(6)-H(6E)...N(4#2)	0.91	2.611	3.320	135.3
N(7)-H(7C')...N(1#1)	0.91	2.523	3.378	156.7
N(7)-H(7D)...O(11#1)	0.91	2.657	3.477	150.4
N(9)-H(9D)...N(6)	0.91	2.684	3.475	145.9
N(10)-H(10E)...N(4)	0.91	2.679	3.417	138.8

Tab. 3.20.: HB der Verbindung $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{NH}_3$

Symmetrioperationen: #1= x-1, y, z; #2= -x+1, -y, -z+2

Die Verbindung $[K([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$ kristallisiert folglich in einer Packung dieser drei Komplexe (Abbildung 3.42).

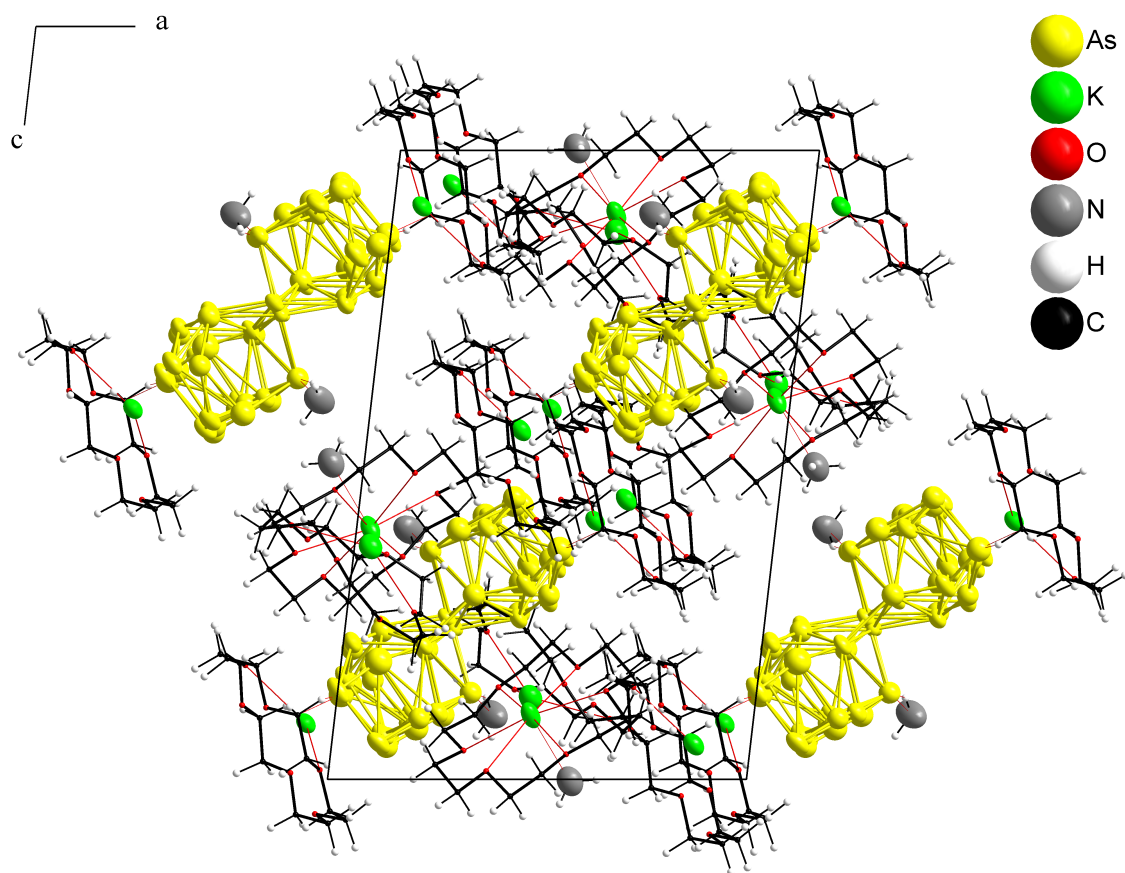


Abb. 3.42.: Packung der Verbindung $[K([18]Krone-6)]_4As_{14} \cdot 11 NH_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Kronenethermoleküle als Stabmodelle dargestellt

3.4.3. Zusammenfassung und Diskussion

Das Zintl-anion der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11\text{NH}_3$ ergänzt die geringe Zahl der einfach oxidativ verknüpften nortricylan-analogen Polypnikogenide um ein weiteres Beispiel. In Tabelle 3.21 sind die Kenndaten der bekannten Pn_{14}^{4-} -Cluster miteinander verglichen.

	A_m [Å]	B_m [Å]	C_m [Å]	H_m [Å]	Q_m	β_m [°]	γ_m [°]	δ_m [°]
1	2.48	2.37	2.40	3.35	1.35	104.8	99.8	101.0
2	2.49	2.38	2.42	3.37	1.35	104.9	99.6	100.6
3	2.49	2.39	2.42	3.38	1.36	104.9	99.9	100.5
4	2.48	2.36	2.39	3.36	1.36	104.6	100.6	100.2
5	2.52	2.36	2.43	3.35	1.33	105.0	99.4	101.1
6	2.25	2.15	2.18	3.03	1.34	105.0	99.2	101.1
7	2.24	2.16	2.18	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a

Tab. 3.21.: Vergleich verschiedener As_7^{3-} -Anionen

Abk.: 1 = $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11\text{NH}_3$, 2 = $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$ ^[118], 3 = $[\text{NBu}_3\text{Me}]_4[\text{As}_7(\text{CH}_3)_2]_2$ ^[92], 4 = $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$ ^[92], 5 = $[\text{Ba}([2.2.2]-\text{crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31\text{NH}_3$, 6 = $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{P}_{14} \cdot \text{NH}_3$ ^[118], 7 = $\text{Na}_4\text{P}_{14} \cdot 7\text{DME}$ ^[119];

^a: In der Veröffentlichung von Prof. Hey-Hawkins wurden keine Winkel, keine Höhe und kein Q-Wert angegeben;

Zudem sind zwei Beispiele für einfach substituierte As_7^{3-} -Anionen aus der Dissertation von Tobias Hanauer und das in Kapitel 3.2.3 beschriebene As_7^{3-} -Anion der Verbindung $[\text{Ba}([2.2.2]-\text{crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31\text{NH}_3$ aufgelistet. Es zeigt sich, dass die Bindungslängen und Winkel der Pn_{14}^{4-} -Cluster mit denen der substituierten Heptaarsenide sehr gut übereinstimmen, wohingegen sie von den Werten des unsubstituierten As_7^{3-} -Anions abweichen. Da das Heptaarseniddimer auch in jeweils zwei einfach substituierte As_7 -Anionen eingeteilt werden kann, ist dies zu erwarten.

Im Vergleich mit dem unsubstituierten Heptapnikogeniden führt die zusätzliche Bindung eines äquatorialen Atoms zu einer Aufweitung der restlichen zwei Bindungen **B** und **C** dieses Atoms und des Winkels γ zwischen diesen Bindungen. Die geringere Valenz-Elektronenzahl am dreibindigen Atom im Vergleich zum zweibindigen, formal einfach negativ geladenen Atom erklärt diesen Trend. Durch diese veränderte Geometrie kommt es zu einer Stauchung der Winkel β und δ der angrenzenden Atome. Dadurch werden die Mittelwerte A_m und C_m verkürzt, die Höhe **H** wird größer. Dies trifft auf alle bisher charakterisierten, einfach substituierten bzw. dimeren Heptapnikogenide zu.

Vergleicht man $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$ ^[118] und $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11\text{NH}_3$, so fällt auf, dass die Rubidiumverbindung leicht erhöhte Kenndaten im Vergleich zum Kalium-Ammoniakat aufweist. Dies erklärt sich durch die direkte Koordination der vier Alkalimetallkationen an das Zintl-anion im Falle von $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 6\text{NH}_3$. Die Valenzelektronenkonzentration des Anions dieser Verbindung ist somit geringer als die des nur zweifach koordinierten Anions in $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11\text{NH}_3$. Die Bindungen sind deshalb leicht verlängert und die Winkel aufgeweitet.

3.5. Henicosaphosphid

3.5.1. Einleitung

Im vorausgehenden Kapitel wurden bereits Zintlionen und -phasen beschrieben, die sich aus nortricyclan-analogen Teilstrukturen aufbauen. Die Henicosaphosphide stellen in dieser Gruppe die Anionstruktur mit der höchsten bisher erhaltenen Atomzahl dar. Der isolobale Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{24}$, das Decacyclo[9.9.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}.0^{12,20}.0^{13,17}.0^{14,19}.0^{16,18}]heneicosan, wurde bereits 1966 von Mrowca publiziert^[121].

Bei dem tubularen P_{21}^{3-} -Anion handelt es sich um zwei nortricyclan-analoge Käfige, welche über eine norbornan-analoge Brücke verbunden werden. Es kann als polyzyklisches Phosphid nach den von Häser und Böcker^[122] erweiterten Baudlerschen Regeln^[26] beschrieben werden. Die resultierende Bezeichnung ist dann $P7(3)|P2[P3]P2[P7(3)]$. Die Verwandtschaft zu den anderen bekannten tubularen Polyphosphiden P_{16}^{2-} ($P7|P2[P7]$)^[123], P_{19}^{3-} ($P7|P2[P3|P7/P7|P5|P7]$)^[124] und P_{26}^{4-} ($P7|P2[P3]P2[P3]P2[P7]$)^[125] ist klar ersichtlich (Abbildung 3.43).

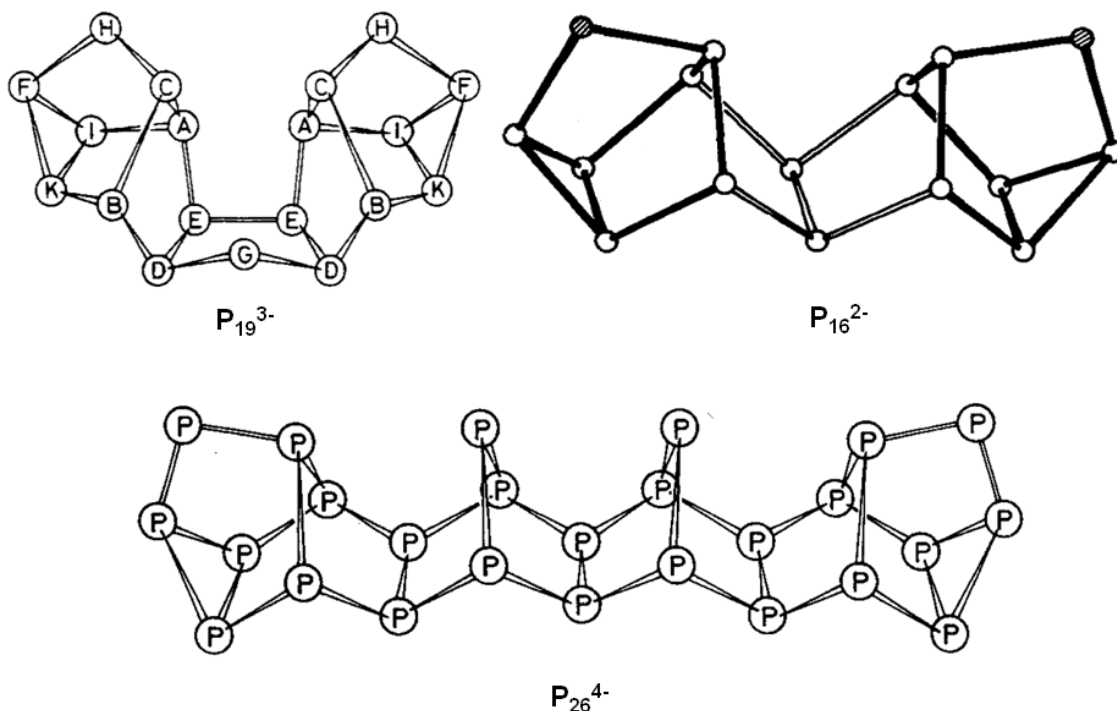


Abb. 3.43.: Tubulare Polyphosphidcluster

P_{19}^{3-} aus^[124], P_{16}^{2-} aus^[123], P_{26}^{4-} aus^[125]

1984 konnte Baudler die ersten beiden Verbindungen Li_3P_{21} und Na_3P_{21} charakterisieren^[115], die diesen anionischen Phosphorcluster enthalten. Zwei Jahre später wurde von ihrem Arbeitskreis die erfolgreiche Alkylierung und Silylierung der Natrium-Henicosaphosphidphase veröffentlicht^[126]. Im nächsten Jahr gelang ihnen die Protonierung der Natriumphase zum Na_2HP_{21} ^[127].

1988 konnte von Schnering die durch Baulder bekannte Li_3P_{21} -Phase in THF als $[\text{Li}([12]\text{Krone}-4)_2]_3\text{P}_{21} \cdot 2 \text{ THF}$ auskristallisieren und charakterisieren^[116]. 1995 folgte eine Veröffentlichung von Richeson, in der postuliert wurde, nach Reduktion von weißem Phosphor in THF/DME könne man die erhaltenen Polyphosphide mit nassem Ethanol extrahieren. Dabei soll unter anderem auch das Henicosaphosphid NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden sein^[128]. Baulder zeigte vier Jahre später, dass bei Solvation von Diphosphan in kondensiertem Ammoniak eine Reihe von Polyphosphiden, inklusive des P_{21}^{3-} -Anions, darstellbar sind^[129]. Florian Kraus konnte 2005 in seiner Dissertation aus dem thermischen/photolytischen Zersetzungsprodukt von Diphosphan, durch Reaktion mit elementarem Lithium und Cäsium in Gegenwart von $[18]\text{Krone}-6$ in flüssigem Ammoniak, $\text{Cs}_{1.25}\text{Li}_{1.75}\text{P}_{21}([18]\text{Krone}-6)_6 \cdot 7 \text{ NH}_3$ darstellen. Zudem gelang es ihm, durch Solvation der Verbindung $\text{K}_4\text{P}_{21}\text{I}$ ($[\text{P}_{21}]_\infty^{2-}$ -Anionteilstruktur^[130]) mit $[18]\text{Krone}-6$ in flüssigem Ammoniak, die Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]_3\text{P}_{21} \cdot 8 \text{ NH}_3$ zu synthetisieren^[117]. Somit konnte das Henicosaphosphid auch erstmals in zwei Ammoniakaten auskristallisiert und charakterisiert werden. Durch die Reduktion von weißem Phosphor mit einem Cobalt(I)-Sandwichkomplex konnte jetzt ein weiteres Ammoniakat mit P_{21}^{3-} -Teilstruktur dargestellt und analysiert werden.

3.5.2. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{ NH}_3$

Darstellung

Christian Grassl wog 863 mg (1.00 mmol) $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Co}(\text{An})_2] \cdot 2 \text{ THF}$ mit 310 mg (2.50 mmol) weißem Phosphor in ein Schlenkrohr. Darauf wurden ca. 15 mL Ammoniak aufkondensiert. Nach zweijähriger Lagerung bei -40°C konnten tiefrote Kristalle der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{ NH}_3$ isoliert und charakterisiert werden.

Röntgenografische Charakterisierung

$[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{ NH}_3$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12). Die Absorptionskorrektur erfolgte analytisch. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell (Befehl HFIX) konstruiert. Einige Ammoniakmoleküle zeigten sehr große Ellipsoide. Es wurde vergeblich versucht, mit Splitlagen zu verfeinern. Der Kronenether, welcher das $\text{K}(3)$ -Kation koordiniert zeigt ebenfalls starke Fehlordnung. Die Atompositionen von C(19), C(21), C(22) sowie O(10) und O(11) konnten nicht genau ermittelt werden. Für die Kohlenstoffpositionen und die Position von O(10) wurden jeweils zwei Elektronendichtemaxima, für die Position von O(11) sogar drei Maxima ausgegeben. Erst durch Verschieben der Atompositionen genau auf die Mittelpunkte zwischen diesen Maxima ließen sich chemisch vertretbare Koordinaten erhalten, das heißt es wurden Bindungslängen und -winkel erhalten, die für $[18]\text{Krone}-6$ passend waren. Die erhaltenen Ellipsoide sind jedoch stark elongiert. Auch hier konnte kein passendes Split- bzw. Fehlordnungsmodell gefunden werden. Die unzureichende Beschreibung der Lage der genannten Moleküle ist für den hohen wR_2 der Rechnung verantwortlich.

Summenformel	$C_{86}H_{211}O_{36}N_{19}K_6P_{42}$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	3623.08
Kristallfarbe	tiefrot
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.383
μ [mm ⁻¹]	5.552
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
a [Å]	42.554(9)
b [Å]	19.257(4)
c [Å]	10.636(2)
α [°]	90
β [°]	93.67(3)
γ [°]	90
V [Å ³]	8698(3)
Z	2
Diffraktometer	Oxford Diffraction SuperNova
Röntgenstrahlung	Cu/ $K\alpha$ (Spiegel-Monochromator)
Wellenlänge [Å]	1.54178
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	55
Belichtungszeit [sec]	10.6 ($\Theta = 40.8939^\circ$), 211.6 ($\Theta = 101.1429^\circ$)
ω -Inkrement [°]	1.0
ω -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	3784
Θ -Bereich [°]	3.88 - 66.19
R_{int}	0.0387
$\pm h, \pm k, \pm l$	-49/49, -22/15, -11/12
Gemessene Reflexe	13968
Unabhängige Reflexe	7555
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	96.0
Absorptionskorrektur	analytisch
T_{min}/T_{max}	0.606/0.846
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0988/0.0797
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.2592/0.2405
GooF	1.33
Restraints/Parameter	0/460
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.79/-0.82

Tab. 3.22.: Röntgenographische Charakterisierung von $[K([18]\text{Krone}-6)]_6(P_{21})_2 \cdot (C_{14}H_{10}) \cdot 19 NH_3$

Beschreibung der Kristallstruktur

Das Ammoniakat $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19\text{NH}_3$ enthält das P_{21}^{3-} -Polyphosphid. Drei Phosphoratome (P(2), P(3), P(6)) liegen auf der speziellen Lage $4i$ der Raumgruppe $C2/m$. Die entsprechende Spiegelebene generiert aus den restlichen neun Phosphoratomen auf allgemeinen Lagen den anionischen Cluster. Eine direkte Koordination an das Polyanion erfolgt durch K(3) (Abbildung 3.44).

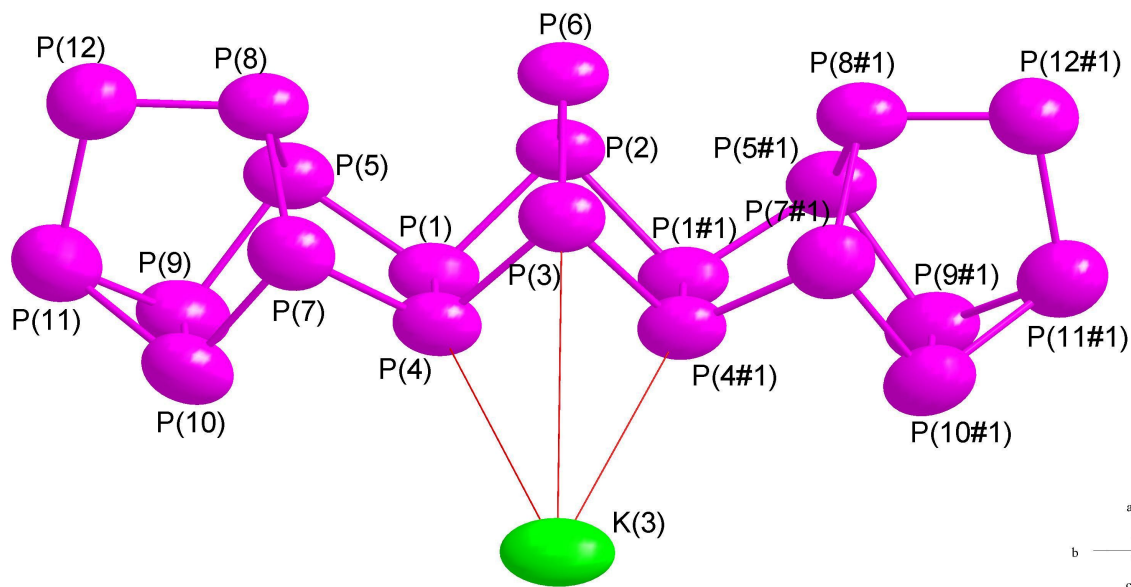
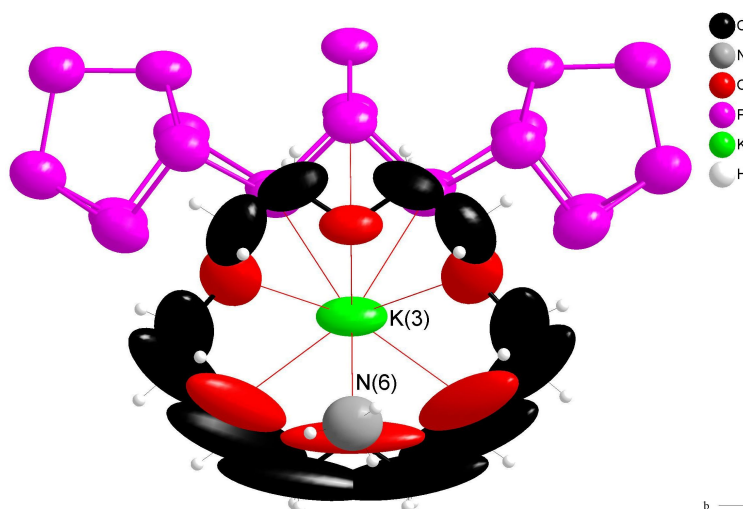


Abb. 3.44.: Anionenkoordination der Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19\text{NH}_3$

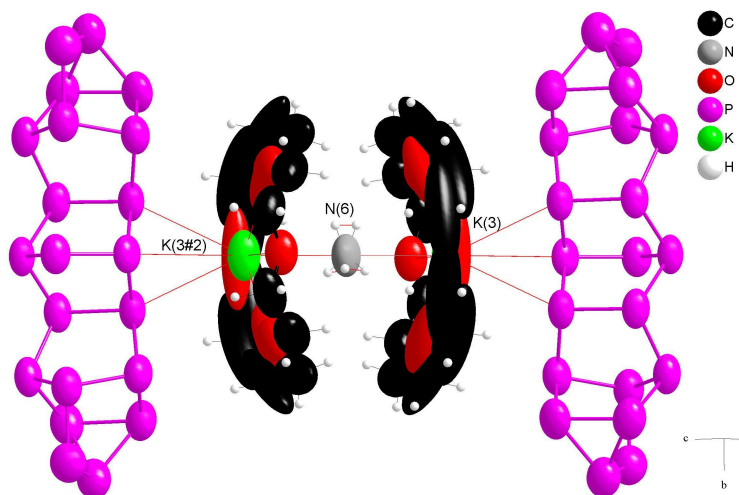
ausgewählte Atomabstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: P(9)-P(10) 2.235(2), P(9)-P(11) 2.229(3), P(10)-P(11) 2.218(3), P(9)-P(5) 2.187(2), P(10)-P(7) 2.190(2), P(11)-P(12) 2.161(3), P(8)-P(5) 2.212(2), P(8)-P(7) 2.196(2), P(8)-P(12) 2.153(3), P(1)-P(5) 2.201(2), P(4)-P(7) 2.199(3), P(3)-P(4) 2.223(2), P(2)-P(1) 2.222(2), P(1)-P(4) 2.262(2), P(2)-P(6) 2.132(3), P(3)-P(6) 2.144(3), K(3)-P(3) 4.305(3), K(3)-P(4) 3.707(2), P(11)-P(9)-P(10) 59.59(8), P(9)-P(10)-P(11) 60.08(9), P(10)-P(11)-P(9) 60.33(9), P(5)-P(9)-P(11) 101.76(9), P(5)-P(9)-P(10) 103.68(9), P(7)-P(10)-P(9) 104.77(9), P(7)-P(10)-P(11) 101.0(1), P(12)-P(11)-P(9) 108.3(1), P(12)-P(11)-P(10) 108.5(1), P(11)-P(12)-P(8) 99.5(1), P(9)-P(5)-P(8) 102.40(9), P(10)-P(7)-P(8) 102.39(9), P(12)-P(8)-P(7) 99.67(9), P(12)-P(8)-P(5) 100.52(9), P(7)-P(8)-P(5) 97.38(8), P(10)-P(7)-P(4) 92.90(9), P(8)-P(7)-P(4) 105.45(9), P(9)-P(5)-P(1) 93.03(9), P(1)-P(5)-P(8) 106.03(8), P(5)-P(1)-P(2) 101.36(8), P(5)-P(1)-P(4) 103.49(8), P(2)-P(1)-P(4) 102.14(8), P(7)-P(4)-P(3) 101.32(8), P(7)-P(4)-P(1) 104.08(8), P(3)-P(4)-P(1) 102.21(8), P(6)-P(3)-P(4) 107.39(8), P(4)-P(3)-P(4#1) 87.2(1), P(6)-P(2)-P(1) 107.14(8), P(1)-P(2)-P(1#1) 89.3(1), P(2)-P(6)-P(3) 96.9(1);

Symmetrieoperation: #1= $x, -y, z$; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Das K(3)-Kation (spezielle Lage $4i$) wird zudem von einem Molekül [18]Krone-6 und apikal von NH_3 koordiniert (Koordinationszahl = 10, Abbildung 3.45, (a)). Das N(6)-Atom des Ammoniaks liegt auf der speziellen Lage $2c$. Die entsprechende Drehspiegelung $2/m$ generiert einen symmetrieäquivalenten Kronenether und ein symmetrieäquivalentes P_{21}^{3-} -Anion. Eine $\{[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]\text{P}_{21}\}_2\text{NH}_3$ -Einheit resultiert (Abbildung 3.45, (b)).



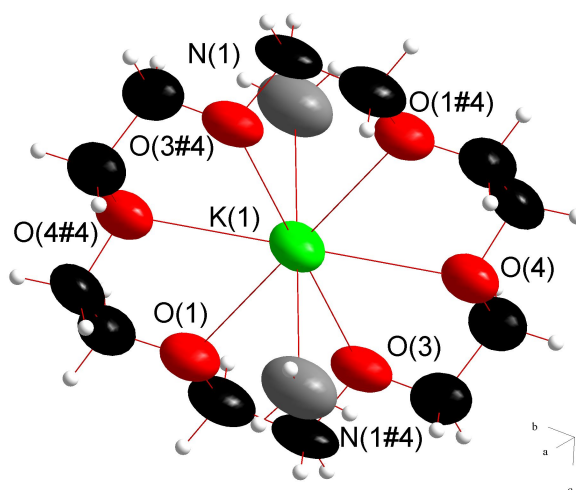
(a) K(3)-Koordination

(b) {[K([18]Krone-6)]P₂₁}₂NH₃-Einheit**Abb. 3.45.:** K(3)-Koordination der Verbindung [K([18]Krone-6)]₆(P₂₁)₂ · (C₁₄H₁₀) · 19 NH₃

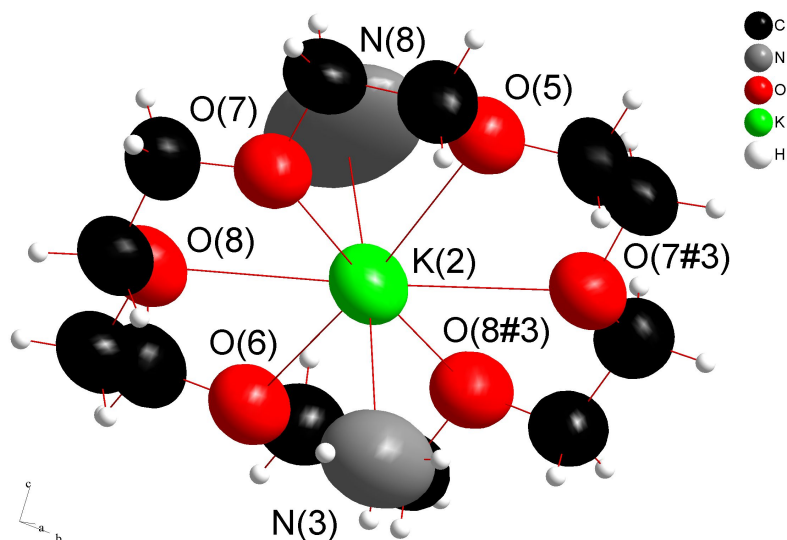
ausgewählte Atomabstände [Å]: K(3)-N(6) 2.927(14);

Symmetrieoperation: #2 = -x, y, 3-z; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die beiden weiteren kristallographisch unabhängigen Kaliumkationen K(1) und K(2) werden jeweils von einem Molekül [18]Krone-6 und zwei Molekülen Ammoniak koordiniert. Für beide resultiert somit eine Koordinationszahl von acht. Die K–O-Abstände liegen zwischen 2.759(4) und 2.844(5) Å (Mittelwert = 2.807(4) Å). K(1) liegt auf der speziellen Lage *4f*, K(2) und O(5)/O(6), die an das Kaliumatom koordinieren, auf *4i*. Die beiden Kronenether werden somit durch ein Inversionszentrum bzw. eine Spiegelebene aufgespannt (Abbildung 3.46).



(a) K(1)-Koordination



(b) K(2)-Koordination

Abb. 3.46.: Kationenkoordination der Verbindung $[K([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å]: K(1)-N(1) 2.913(6), K(2)-N(3) 2.88(1), K(2)-N(8) 2.88(2);
Symmetrieoperation: #3= $x, 1-y, z$; #4= $0.5-x, 0.5-y, 1-z$; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Als weitere Teilstruktur ist ein Molekül Anthracen pro Formeleinheit enthalten. Im Zentrum des Moleküls befindet sich die spezielle Lage *2b*. Die zugehörige Symmetrieoperation $2/m$ spannt die C_{14} -Struktur aus vier kristallographisch unabhängigen Kohlenstoffatomen (C(15)-(18)) auf (Abbildung 3.47).

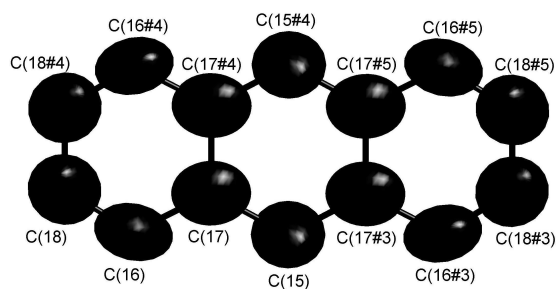


Abb. 3.47.: Anthracen der Verbindung $[K([18]Krone-6)]_6(P_{21})_2 \cdot (C_{14}H_{10}) \cdot 19NH_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: C(15)-C(17) 1.41(1), C(17)-C(16) 1.40(1), C(16)-C(18) 1.31(1), C(17)-C(17#4) 1.45(2), C(18)-C(18#4) 1.35(2); C(17)-C(15)-C(17#3) 122(1), C(15)-C(17)-C(16) 123.4(8), C(15)-C(17)-C(17#4) 118.9(6), C(16)-C(17)-C(17#4) 117.7(5), C(17)-C(16)-C(18) 119.9(8), C(16)-C(18)-C(18#4) 122.4(6); Symmetrieoperation: #3= x, 1-y, z; #4= -x, y, 2-z; #5= -x, 1-y, 2-z; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht dargestellt

Der Aromat wechselwirkt mit den schon beschriebenen Teilstrukturen mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken. Für diese Struktur kann leider keine umfangreiche Diskussion der zuletzt Genannten stattfinden, da die Wasserstoffatome alle über *Constraints* lokalisiert werden mussten. Deswegen erfolgt nur eine Aufzählung von potentiellen Wasserstoffbrückendonor und -akzeptorpaaren. Kommen sich Wasserstoff-substituierte Atome und solche mit freien Elektronenpaaren nahe genug, dass von einer Wasserstoffbrücke auszugehen ist, wurden beide durch eine fragmentierte Linie verbunden. In Abbildung 3.48 ist das Anthracen mit seinen stärksten Wechselwirkungen dargestellt, in Abbildung 3.49 folgen die beiden $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]$ -Komplexe und deren stärkste Wechselwirkungen.

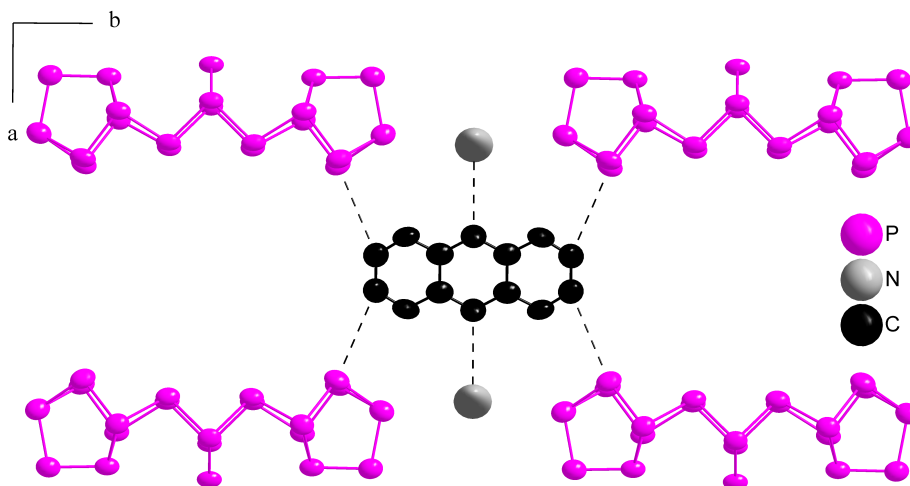


Abb. 3.48.: Anthracen in der Verbindung $[K([18]Krone-6)]_6(P_{21})_2 \cdot (C_{14}H_{10}) \cdot 19NH_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht dargestellt

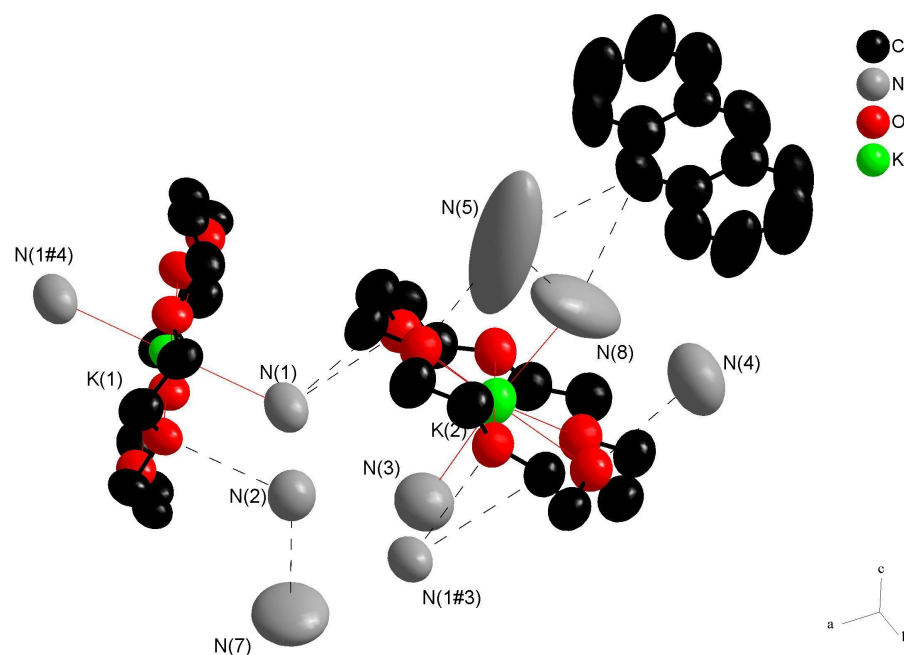
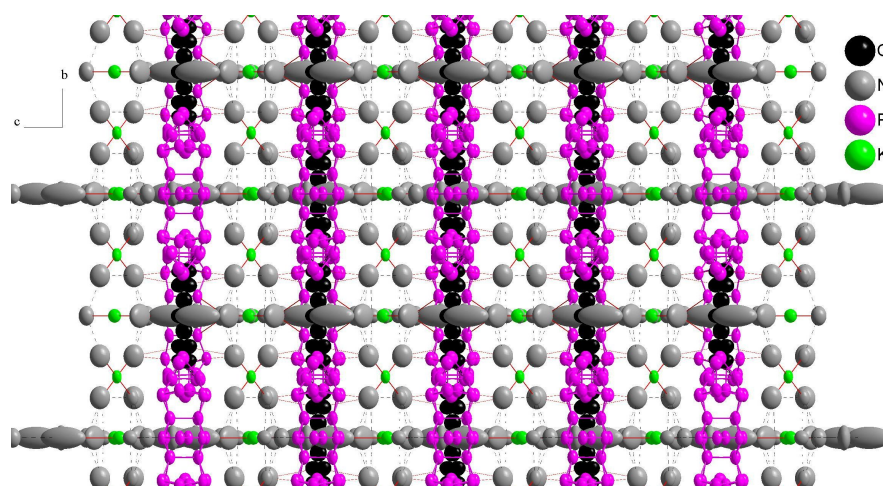
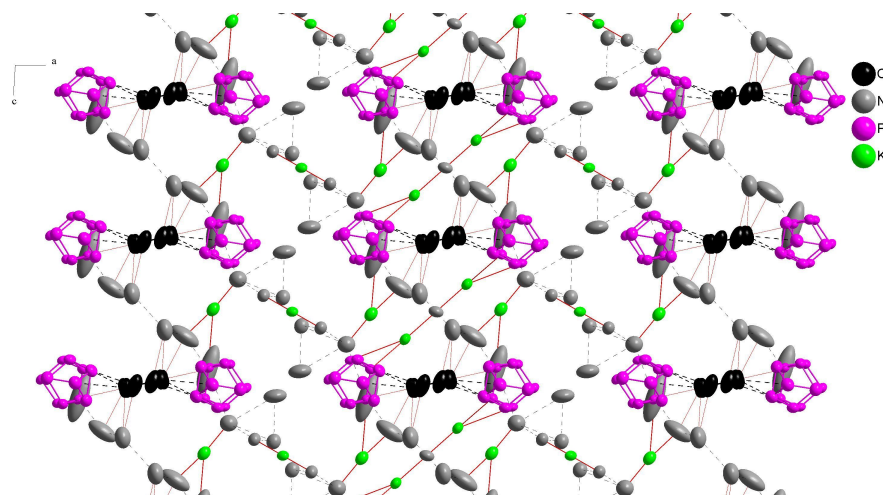
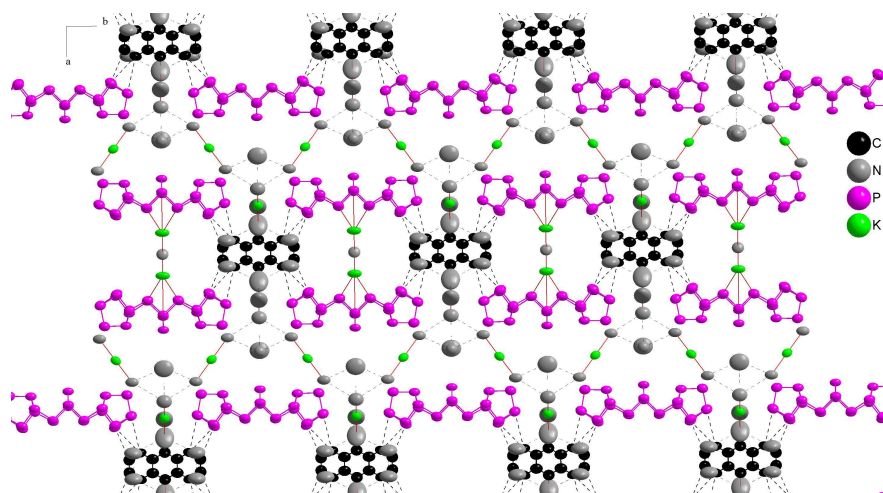


Abb. 3.49.: $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]$ -Komplexe der Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$
Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht dargestellt

Die beiden Komplexe sind über ihre Wechselwirkungen zu dem Ammoniakmolekül des Stickstoffatoms N(1) zu unendlichen Ketten ($\{[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_3\}_\infty^{2+}$) entlang der kristallographischen b -Achse verknüpft. Das Anthracen verbindet diese Ketten über die Wechselwirkungen mit dem Ammoniakmolekül des Stickstoffatoms N(5). Zudem interagiert es mit jeweils vier $\{[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]\text{P}_{21}\}\text{NH}_3$ -Einheiten in der ab -Ebene. Die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ kann somit als Packung von Anthracen und $\{[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]\text{P}_{21}\}\text{NH}_3\}^{2-}$ - bzw. $\{[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_3\}_\infty^{2+}$ -Einheiten angesehen werden (Abbildung 3.50).

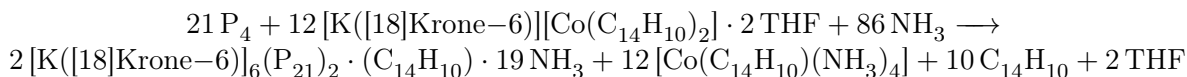
(a) Blickrichtung entlang der *a*-Achse(b) Blickrichtung entlang der *b*-Achse(c) Blickrichtung entlang der *c*-Achse**Abb. 3.50.:** Packung der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19\text{NH}_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und Kronenether nicht dargestellt

3.5.3. Zusammenfassung und Diskussion

Neben den Arbeiten von Baudler über die Phasen Li_3P_{21} und Na_3P_{21} , deren analytische Methode die (2-Dim.-) NMR-Spektrometrie ist^[115,126,127], stellt $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ erst die vierte erfolgreiche Kristallstrukturanalyse einer Verbindung mit Henicosaphosphid-Anion dar^[116,117]. Alle bekannten Darstellungsarten sind jedoch auf Chemie in Lösungsmitteln beschränkt. Eines der beiden P_{21}^{3-} -Anionen von Kraus wurde durch Spaltung der in $\text{K}_4\text{P}_{21}\text{I}$ enthaltenen $[\text{P}_{21}]_\infty^2$ -Anionenteilstruktur dargestellt. Alle weiteren Henicosaphosphide wurden durch reduktive Kopplung von weißem Phosphor, P_7^{3-} -Anionen oder dem thermischen/photolytischen Zersetzungsprodukt von Diphosphan erhalten.

In dieser Arbeit wurde ebenfalls weißer Phosphor als Startmaterial verwendet. Als Reduktionsmittel diente der Cobalt-Sandwichkomplex $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)][\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2] \cdot 2 \text{THF}$. Schon von Schnering erhielt ein Henicosaphosphid aus einem Reaktionsansatz mit Übergangsmetallkomplex. $[(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ enthält ebenfalls einen Arylliganden, der ein Elektron abgeben und das stabile, aromatische Cycloheptatrienylkation bilden kann^[116]. Im Falle des Cobaltkomplexes geben die Anthracenliganden ihr Elektron ab und bilden Strukturbausteine in der Kristallstruktur. In Gleichung (17) ist ein denkbarer Reaktionsverlauf gezeigt.



17

Die Reduktion von Aromaten in flüssigem Ammoniak mit Alkalimetallen wurde von Pfisterer in ihrer Dissertation umfangreich erforscht^[131]. Mit Anthracen als Startmaterial konnte sie $\text{M}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 2 \text{NH}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) und $\text{Cs}_6\text{O}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ darstellen. In den beiden ersten Beispielen wird der polyzyklische Aromat einfach reduziert. Die Kaliumphase kann auch in THF dargestellt werden und wurde in dieser Arbeit als Edukt eingesetzt. In der Cäsiumphase liegen zwei zweifach reduzierte Anthracen-Moleküle neben einem Sauerstoffdianion vor. In der vorgestellten Synthese konnte nun erstmals ein ungeladenes Anthracen als Strukturbaustein in einem Ammoniakat erhalten werden. Als Co-Kristallisat neben einer Zintlphase wird der Polyzyklus nicht von Alkalimetallkationen koordiniert, sondern wechselwirkt nur über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und schwache Wasserstoffbrücken mit den restlichen Teilstrukturen.

Das polyzyklische Phosphoranion wird in Tabelle 3.23 mit den drei Beispielen aus bekannten Kristallstrukturen verglichen. Die Bindungslängen der vier kristallographisch untersuchten Henicosaphosphide stimmen sehr gut überein. Auch wenn es sich im Falle von $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ um das erste Beispiel eines direkt kationkoordinierten P_{21}^{3-} -Anion handelt, wirkt sich dies nicht merklich auf die Atomabstände aus. Die Kenngrößen **H** und **Q** der norticylcan-analogen Teilstrukturen liegen in den zu erwartenden Bereichen für zweifach substituierte P_7^- -Käfige. Der Winkel ϵ beschreibt die Krümmung des Anions. Sie entspricht dem Wertbereich der drei Vergleichsverbindungen sehr genau. Bei der Beschreibung der ersten kristallographisch charakterisierten Solvat-Verbindung $[\text{Li}([\text{12}]\text{Krone}-4)_2]_3\text{P}_{21} \cdot 2 \text{THF}$ führten von Schnering und Mitarbeiter dies auf die abstoßende Wechselwirkung des zentralen negativ geladenen, zweiwertigen Arsenatoms ($\text{P}(6)$) mit den angrenzenden freien Elektronenpaaren der beiden Brückenkopf-atome ($\text{P}(8)$, $\text{P}(8\#1)$) zurück. Diese Hypothese wurde in allen der vier existierenden, hier genannten Solvatverbindungen des P_{21}^{3-} -Anions bestätigt.

	1	2	3	4
$P-P_m^- [\text{\AA}]$	2.150(3)	2.155(5)	2.151(5)	2.145(3)
$P-P_m [\text{\AA}]$	2.215(2)	2.226(7)	2.223(5)	2.210(4)
$H_m [\text{\AA}]$	3.118(2)	3.135(6)	3.141(4)	3.115
Q	1.40	1.41	1.41	1.40
$\eta [^\circ]$	22.2(7)	19.8(1)	23.7(2)	20 - 30 ^a

Tab. 3.23.: Vergleich verschiedener Pn_{21}^{3-} -Anionen

Abk.: 1 = $[K([18]\text{Krone}-6)]_6(P_{21})_2 \cdot (C_{14}H_{10}) \cdot 19 NH_3$, 2 = $[K([18]\text{Krone}-6)(NH_3)_2]_3 P_{21} \cdot 8 NH_3$ [117],
3 = $Cs_{1.25}Li_{1.75}P_{21}([18]\text{Krone}-6)_6 \cdot 7 NH_3$ [117], 4 = $[Li([12]\text{Krone}-4)_2]_3 P_{21} \cdot 2 THF$ [116];
 ϵ = Winkel zwischen den Ebenen definiert durch die Atome P(1), P(4), P(9), P(10) und ihrer symmetrieäquivalenten der Symmetrioperation #1 (siehe Abbildung 3.44), als Maß der Krümmung des Anions; ^a = Schätzung

3.6. Dioxo-dihydro-cyclopentaphosphid

3.6.1. Einleitung

In diesem Kapitel soll auf die monozyklischen Polyanionen der Pnikogenide (P - Bi) eingegangen werden. Es sind Beispiele für Zyklen vom Dreiring bis zum Achtring bekannt. Einige sind in Festkörperphasen (P_6^{4-} [89], As_3^{3-} [89], As_5^{5-} [89], As_6^{4-} [89]) oder aus lösungschemischen Reaktionen (P_4^{2-} - Bi_4^{2-} , As_6^{4-} , Sb_5^{5-} , Sb_8^{8-}) [29] erhalten worden. Andere treten als Liganden in Übergangsmetallkomplexen auf ($[(CO)_3Co(As_3)]$, $[Cp^*Nb(CO)_2(P_4)]$, $[(CpMo)_2(\eta^5-As_5)]$, $[(Cp^*Mo)_2(\eta^6-P_6)]$, $[Mo(\eta^8-As_8)]^{2-}$, $[Nb(\eta^8-As_8)]^{3-}$) [29].

Nur bei den zyklischen Phosphiden sind bisher keine Anionen nachgewiesen, welche formal eine negative Ladung pro Atom tragen. Die schweren, weicheren Homologen können diese Ladungskonzentration pro Atom besser stabilisieren. Die Phosphide zeigen dahingegen Mehrbindungscharakter und verringern somit die effektive Ladung pro Atom. Am weitesten ist dieses Phänomen bei den P_4^{2-} -Ringern fortgeschritten. Man nimmt bei ihnen eine Form von Aromazität an, welche durch die freien Elektronenpaare bedingt ist („lone pair aromaticity“) [132,133]. Nur diese besonders stabilen Tetraphosphide sind kristallographisch außerhalb der Ligandensphäre eines Übergangsmetalls nachgewiesen worden. Das P_5^- -Anion konnten bisher ausschließlich Marianne Baudler und ihre Arbeitsgruppe NMR-spektroskopisch nachweisen [26].

In dieser Arbeit konnte nun das erste Ammoniakat kristallographisch charakterisiert werden, welches ein zyklisches Pentaphosphid enthält.

3.6.2. $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ **Darstellung**

Rb_4P_6 (82.0 mg, 0.156 mmol) wurde mit $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (100 mg, 0.156 mmol) und $[18]\text{Krone}-6$ (41.0 mg, 0.156 mmol) in ein Schlenkrohr eingewogen. Ca. 15 mL Ammoniak wurden aufkondensiert und die entstandene gelbe Suspension wurde fünfzehn Monate bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Aus der erhaltenen orange-roten Suspension konnten dunkelrote Kristalle der Verbindung $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ isoliert werden.

Röntgenografische Charakterisierung

Es wurden mehrere Kristalle der Verbindung auf einer IPDS I der Firma STOE bzw. auf einer SuperNova der Firma Oxford Diffraction vermessen. In Tabelle 3.24 und 3.25 sind die beiden besten erhaltenen Datensätze auf den jeweiligen Geräten angegeben. Trotz der schlechteren R_{int} -Wertes und des weniger vollständigen Datensatzes, wurden auf dem IP-System bessere Daten erhalten. Diese wurden somit auch zur Beschreibung der Kristallstruktur herangezogen. Die Raumgruppe in der die Verbindung kristallisiert ist $P\bar{1}$ (Nr. 2). Nach einer numerischen Absorptionskorrektur wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die beiden an den Phosphorring bindenden Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfourieranalyse erhalten und isotrop verfeinert. Diejenigen der Ammoniak- und Kronenethermoleküle wurden mit dem HFIX-Befehl generiert.

Summenformel	$C_{12}H_{42}N_6O_8P_5Rb_3$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	811.79
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.616
μ [mm ⁻¹]	4.664
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	8.853(2)
b [Å]	10.239(2)
c [Å]	19.527(4)
α [°]	85.01(3)
β [°]	82.43(3)
γ [°]	72.15(3)
V [Å ³]	1668.0(6)
Z	2
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min]	12
φ -Inkrement [°]	1.0
φ -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	816
Θ -Bereich [°]	2.09 - 25.94
R_{int}	0.1187
$\pm h, \pm k, \pm l$	-10/10, -12/12, -22/22
Gemessene Reflexe	22954
Unabhängige Reflexe	5812
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	93.2
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.4762/0.6415
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0856/0.0686
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.1989/0.1876
GooF	1.13
Restraints/Parameter	0/321
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	3.365/-2.248

Tab. 3.24.: Röntgenographische Charakterisierung von {[Rb([18]Krone-6)(NH₃)] [Rb₂(NH₃)₅]}P₅O₂H₂ mit IP-System

Summenformel	$C_{12}H_{42}N_6O_8P_5Rb_3$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	811.79
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.593
μ [mm ⁻¹]	8.28
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	8.868(2)
b [Å]	10.156(2)
c [Å]	19.395(4)
α [°]	85.00(3)
β [°]	82.80(3)
γ [°]	72.51(3)
V [Å ³]	1650.6(6)
Z	2
Diffraktometer	Oxford Diffraction SuperNova
Röntgenstrahlung	Cu/ $K\alpha$ (Spiegel-Monochromator)
Wellenlänge [Å]	1.54184
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	55
Belichtungszeit [sec]	1.5 ($\Theta = 40.8939^\circ$), 8.0 ($\Theta = 101.1429^\circ$)
ω -Inkrement [°]	1.0
ω -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	776
Θ -Bereich [°]	4.57 - 71.11
R_{int}	0.102
$\pm h, \pm k, \pm l$	-7/10, -11/12, -23/23
Gemessene Reflexe	11074
Unabhängige Reflexe	6148
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	96.4
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (multi-scan)
T_{min}/T_{max}	0.457/1.000
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0831/0.0753
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.2165/0.2052
GooF	1.11
Restraints/Parameter	0/327
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	2.75/-2.42

Tab. 3.25.: Röntgenographische Charakterisierung von $\{[Rb([18]Krone-6)(NH_3)][Rb_2(NH_3)_5]\}P_5O_2H_2$ mit CCD-System

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Verbindung $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ enthält das zyklische Pentaphosphid $\text{H}_2\text{P}_5\text{O}_2^{3-}$. In Abbildung 3.51 ist das Anion mit den koordinierenden Rubidiumkationen dargestellt. Die Rb–P-Abstände liegen zwischen 3.611(2) und 4.029(3) Å (Mittelwert = 3.766(3) Å), die Rb–O-Abstände zwischen 2.811(6) bis 2.927(7) Å (Mittelwert = 2.874(7) Å).

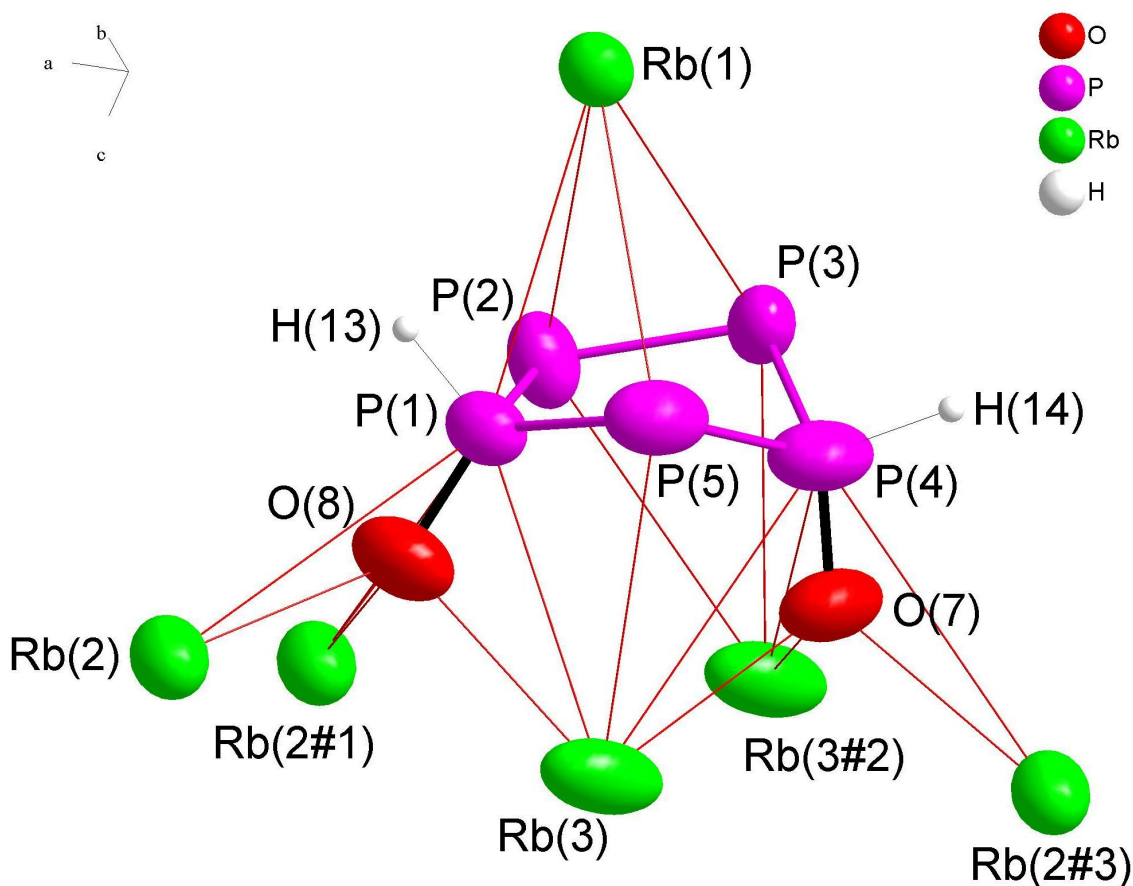


Abb. 3.51.: Anion der Verbindung $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: P(1)–O(8) 1.518(7), P(1)–P(2) 2.154(3), P(1)–P(5) 2.157(3), P(1)–H(13) 1.33(8), P(2)–P(3) 2.174(3), P(3)–P(4) 2.219(3), P(4)–O(7) 1.532(6), P(4)–P(5) 2.184(4), P(4)–H(14) 1.4(3); O(8)–P(1)–P(2) 110.9(3), O(8)–P(1)–P(5) 119.3(3), P(2)–P(1)–P(5) 111.22(12), O(8)–P(1)–H(13) 109(3), P(2)–P(1)–H(13) 102(3), P(5)–P(1)–H(13) 103(3), P(1)–P(2)–P(3) 102.94(11), P(2)–P(3)–P(4) 103.44(12), O(7)–P(4)–P(5) 113.4(3), O(7)–P(4)–P(3) 110.8(3), P(5)–P(4)–P(3) 102.28(12), O(7)–P(4)–H(14) 108(10), P(5)–P(4)–H(14) 115(10), P(3)–P(4)–H(14) 107(10), P(1)–P(5)–P(4) 98.48(12);

Symmetrieoperation: #1 = $x-1, y, z$; #2 = $1+x, y, z$; #3 = $1-x, -y, 1-z$; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Kristallstruktur enthält drei nicht symmetrieäquivalente Rubidiumkationen. Das Rb(1)-Atom wird von einem Molekül [18]Krone-6 und einem Molekül Ammoniak koordiniert. Desweiteren bindet es η^4 -artig an das Pentaphosphid. Die Koordinationszahl liegt somit bei elf (Abbildung 3.52). Die Rb–O-Abstände reichen von 2.940(5) bis 3.135(6) Å (Mittelwert = 3.046(6) Å). Dabei ist das Kation um 1.798(8) Å aus der Ebene des Kronenethers herausgerückt.

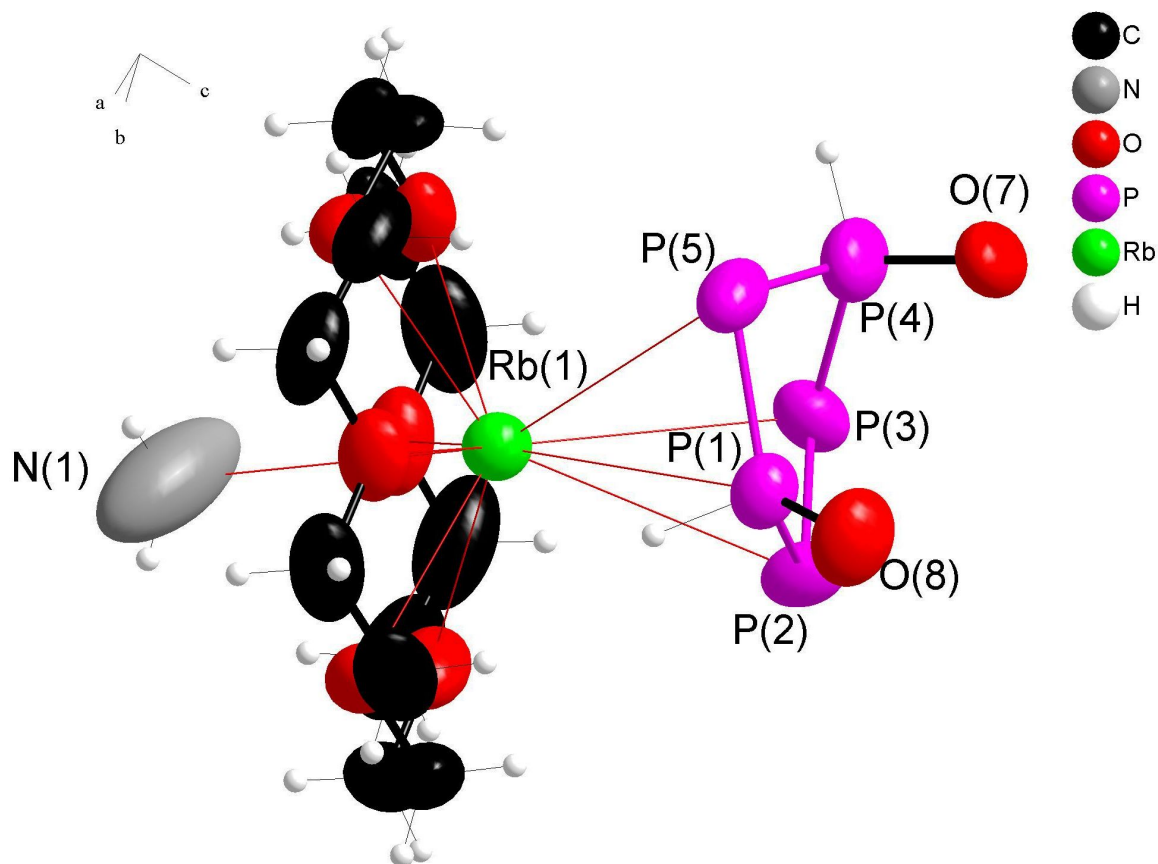


Abb. 3.52.: Koordinationsumgebung des Rb(1)-Kations der Verbindung $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ ausgewählter Atomabstand [Å]: Rb(1)-N(1) 3.588(17); Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

In Abbildung 3.53 sind die Koordinationssphären der beiden Kationen Rb(2) und Rb(3) dargestellt. Rb(2) wird von sechs Ammoniakmolekülen und jeweils η^2 -artig von drei $\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2^{3-}$ -Anionen koordiniert (KOZ = 12). Rb(3) wird hingegen von vier Ammoniak und jeweils η^4 -artig von zwei Polyphosphiden koordiniert (KOZ = 12).

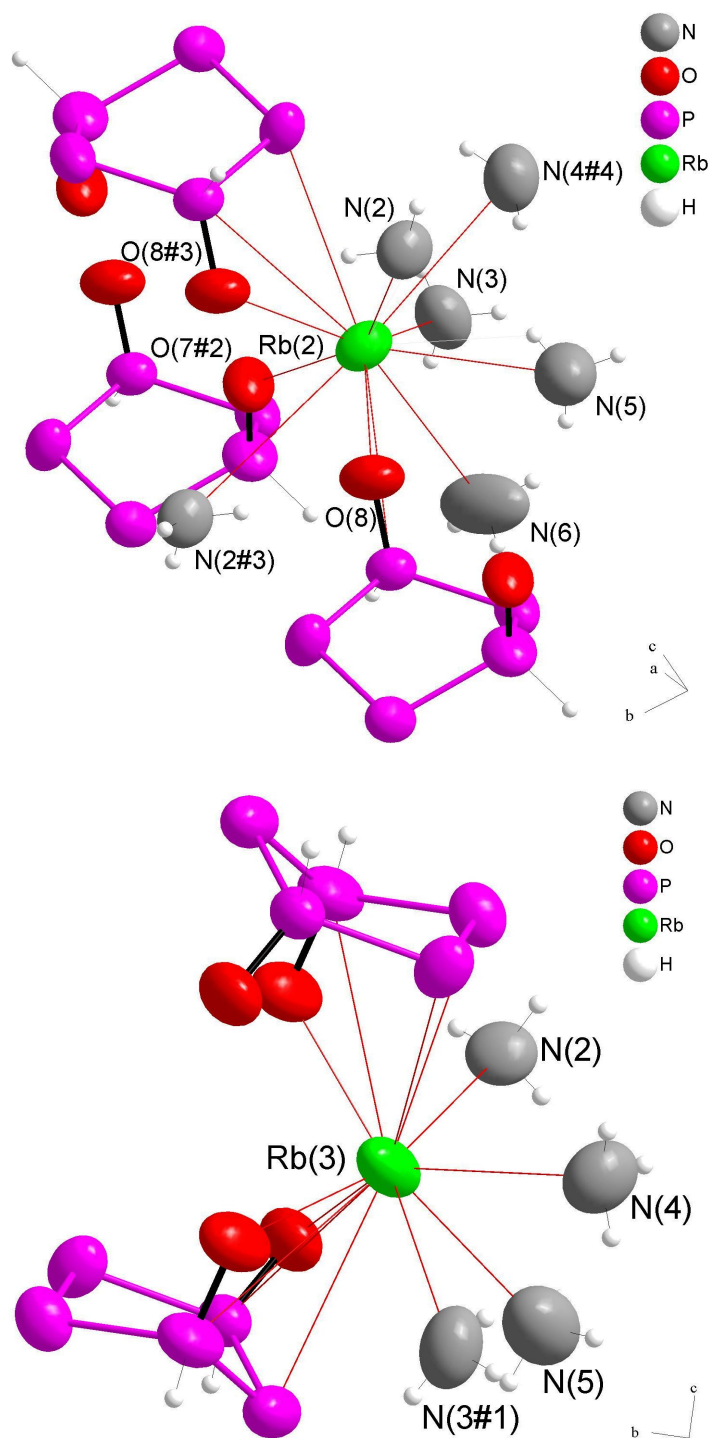


Abb. 3.53.: Koordinationsumgebung Rb(2)/Rb(3) der Verbindung $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$

ausgewählte Atomabstände: Rb(2)-N(2) 3.221(7), Rb(2)-N(2#3) 4.058(8), Rb(2)-N(3) 3.256(8), Rb(2)-N(4#4) 3.620(9), Rb(2)-N(5) 3.393(11), Rb(2)-N(6) 3.647(11), Rb(3)-N(2) 3.203(8), Rb(3)-N(4) 3.101(8), Rb(3)-N(5) 3.398(12), Rb(3)-N(3#1) 3.859(9);

Symmetrieoperationen: #1= $x-1, y, z$; #2= $1+x, y, z$; #3= $1-x, -y, 1-z$; #4= $1-x, -1-y, 1-z$;

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Durch die Koordination an Rb(3) werden die molekularen Polyanionen zu $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}(\text{NH}_3)_4\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2]\}_2^{4-}$ -Dimeren verknüpft. Rb(2) verbindet diese zu $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)]_2[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_8\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2]_2\}_\infty^-$ -Strängen parallel zur kristallographischen a -Achse (Abbildung 3.54).

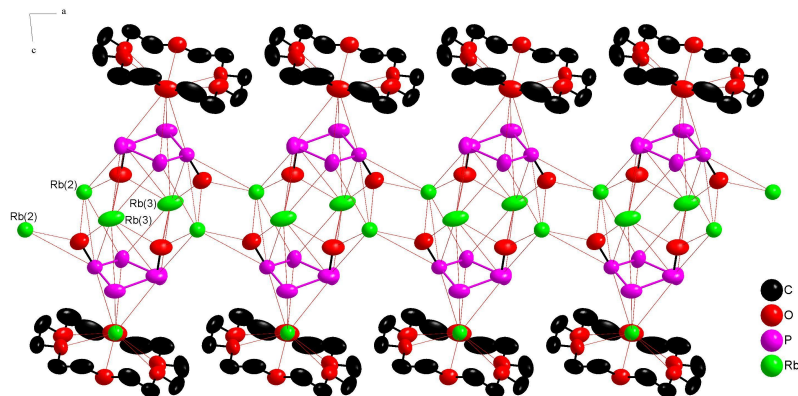


Abb. 3.54.: Stränge der $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}(\text{NH}_3)_4\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2]\}_2^{4-}$ -Dimere

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Stickstoff- und Wasserstoffatome nicht dargestellt

Das N(4)-Atom koordiniert jeweils ein Rb(2)-Atom eines Stranges und ein Rb(3)-Atom eines benachbarten, wodurch die einzelnen Stränge parallel zur kristallographischen b -Achse zu Schichten verknüpft werden (Abbildung 3.55).

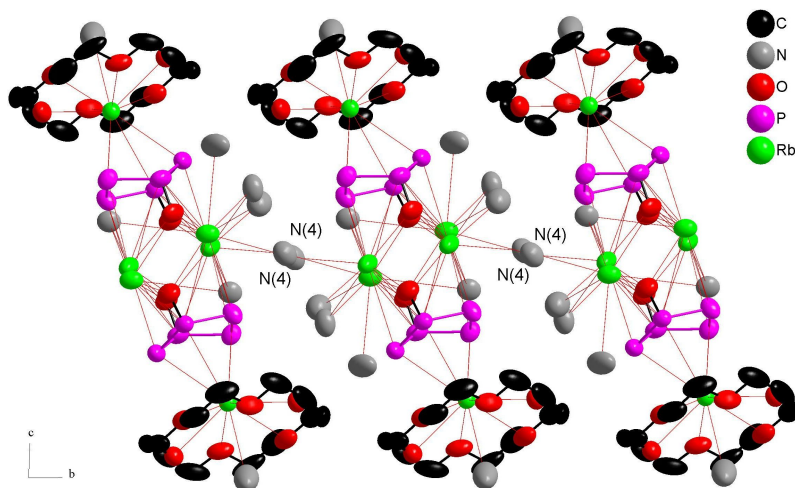


Abb. 3.55.: Schichten der $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)]_2[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_8\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2]_2\}_\infty$ -Stränge

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome nicht dargestellt

Die Schichten wechselwirken untereinander durch schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die

stärkste identifizierbare Wechselwirkung ist eine schwache Wasserstoffbrücke zwischen dem N(1)-Atom und dem H(1A)-Atom einer benachbarten Schicht (Abbildung 3.56).

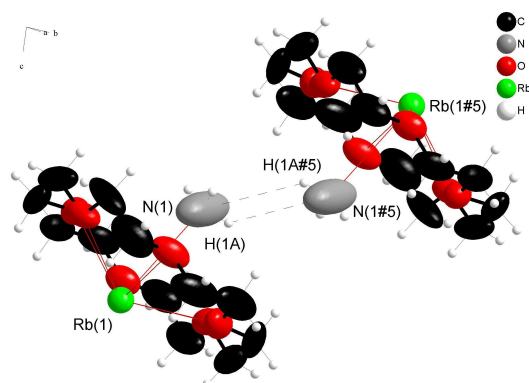


Abb. 3.56.: HB des N1-Atoms der Verbindung $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: N(1)-H(1A#) 2.97, N(1)-N(1#) 3.58(3); N(1)-H(1A#)-N(1#) 126.7; Symmetrieoperationen: #5= 1-x, 1-y, -z; bei generierten Wasserstoffatomen keine Fehlerangaben; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Kristallstruktur der Verbindung $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ kann somit als Packung dieser Schichten beschrieben werden (Abbildung 3.57).

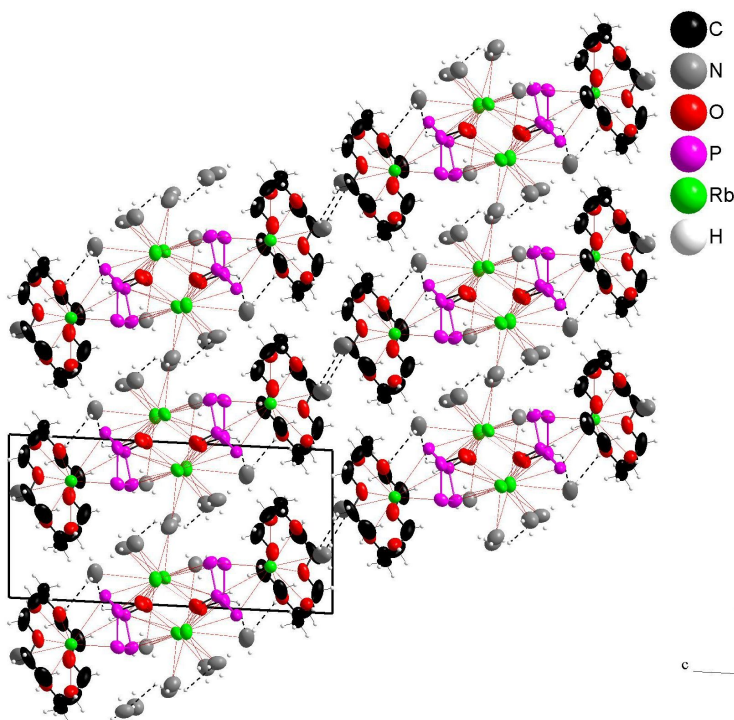


Abb. 3.57.: Packung der Verbindung $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

NMR-spektroskopische Charakterisierung

Von der Reaktionslösung wurden 2 Proben genommen. ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektren, jeweils gekoppelt und entkoppelt, wurden aufgenommen. Diese sind in den Abbildungen 3.58-3.61 dargestellt.

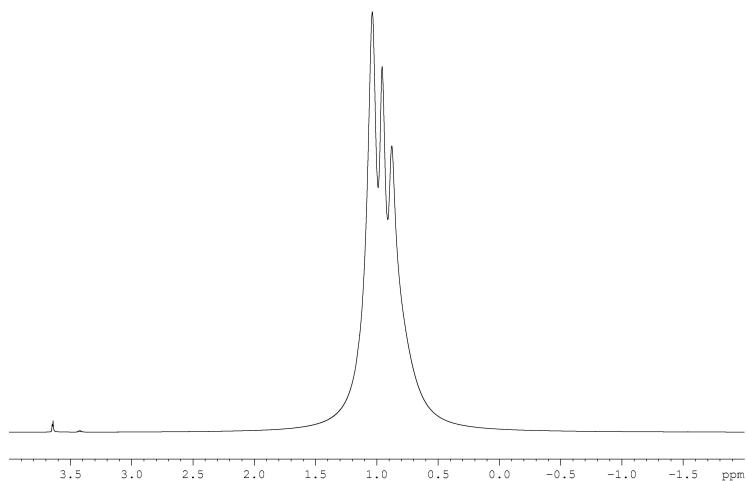


Abb. 3.58.: ^1H -Spektrum

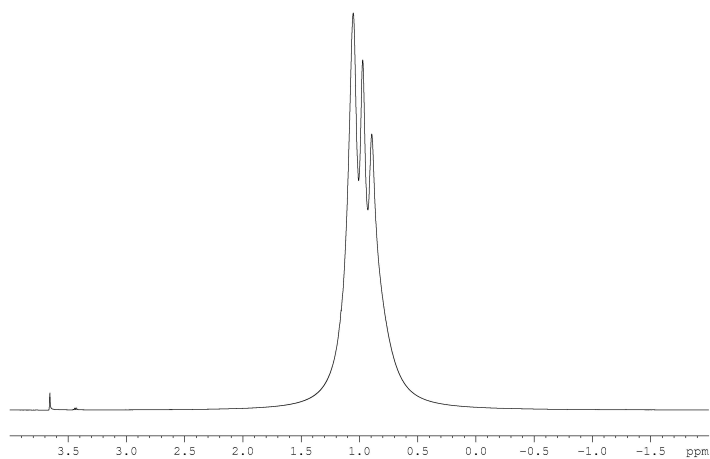
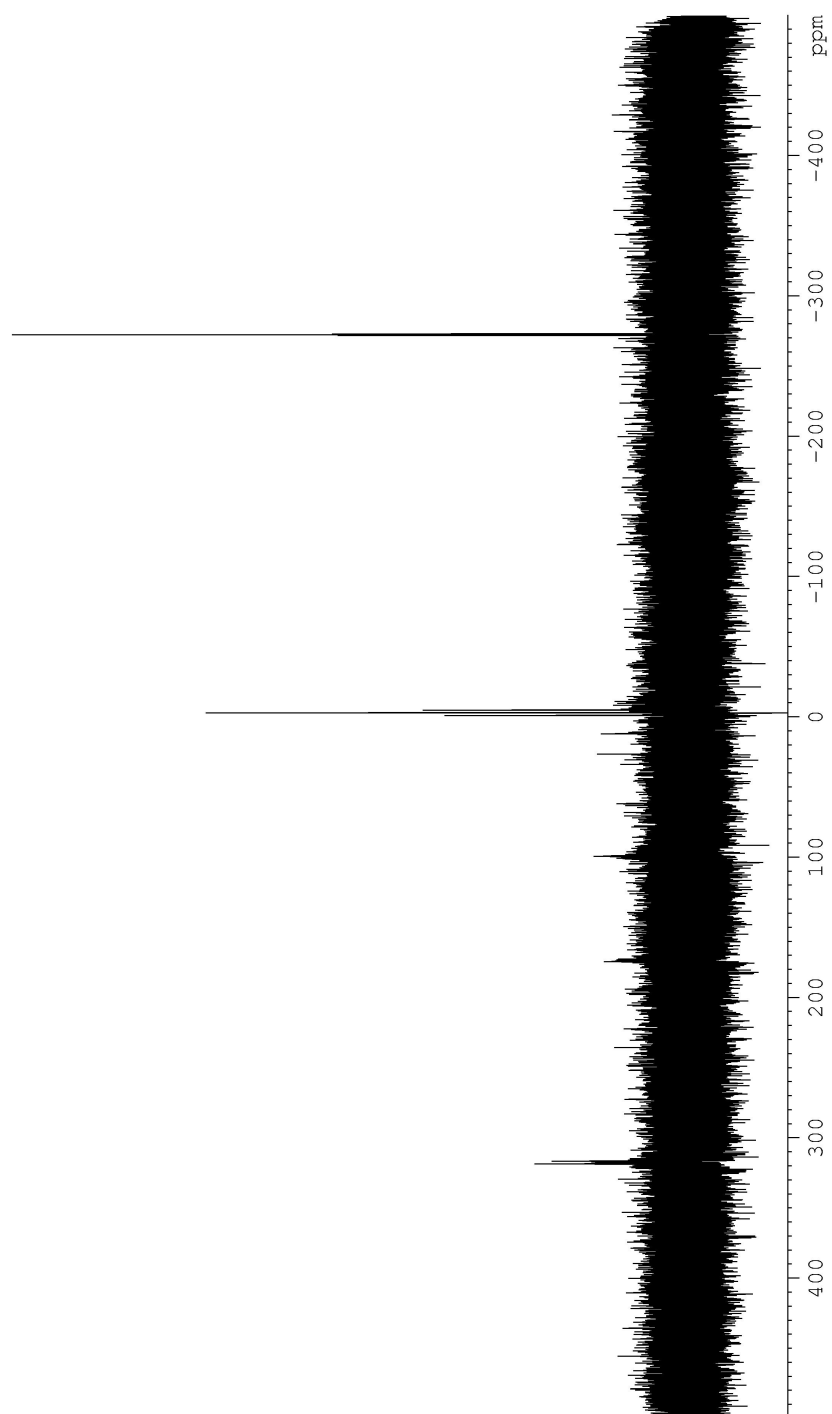
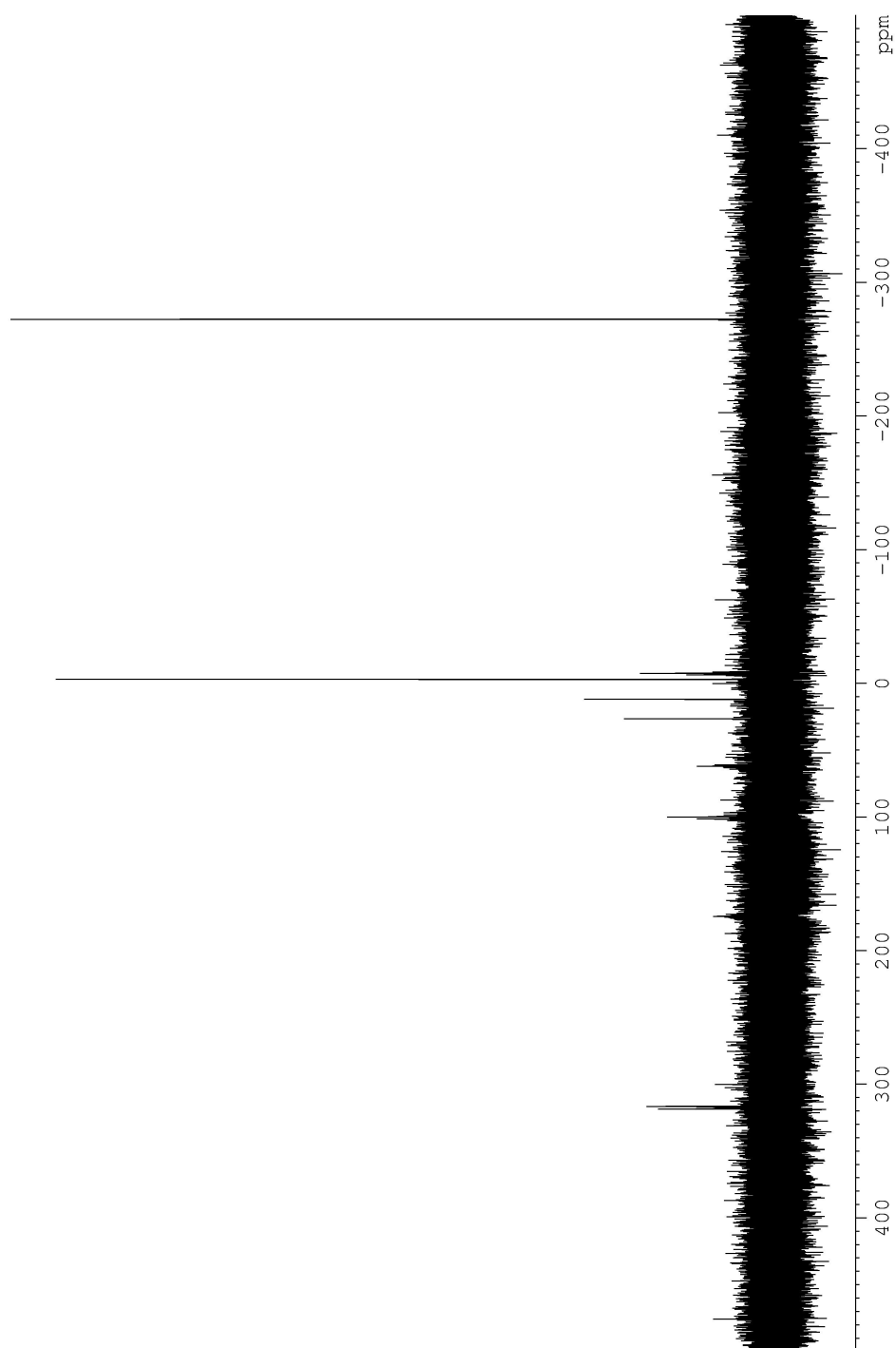


Abb. 3.59.: $^1\text{H}\{\text{P}\}$ -Spektrum

Abb. 3.60.: ^{31}P -Spektrum

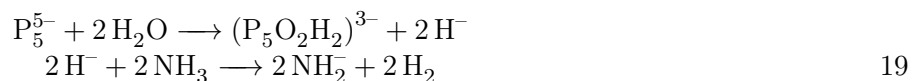
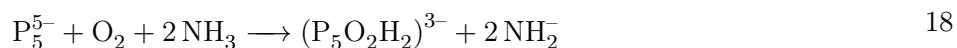
Abb. 3.61.: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -Spektrum

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen ein Triplett bei 0.9 ppm. Dieses gibt die drei Protonen am Ammoniak wieder. Bei 3.6 ppm lässt sich ein schwaches Singulett erkennen, welches nicht zugeordnet werden kann. Selbiges gilt für ein schwaches Quartett bei 3.4 ppm. Da sich jedoch die beschriebenen Peaks unabhängig von einer ^{31}P -Kopplung zeigen, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, dass es sich um Protonen an Phosphanen/Hydrogenphosphiden handelt. Das gekoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein starkes Triplett bei -272.5 ppm. Es kann dem PH_2^- -Anion zugeordnet werden. Dieses Dihydrogenphosphid tritt als Abbauprodukt der Polyphosphide in flüssigem Ammoniak auf^[134]. Zudem konnte bei -238.8 ppm ein Quartett erhalten werden, welches PH_3 zuordbar wäre^[135,136]. Bei 65.3 und 124.1 ppm lassen sich Signalgruppen bestimmen, die auf P_7^{3-} - und P_{11}^{3-} -Anionen hinweisen^[117]. Bei -3 ppm folgt ein starkes Triplett, bei -1 ppm ein starkes Dublett. Diese beiden Signale könnten für ein $(\text{HP}-\text{PH}-\text{PH})^{2-}$ ^[137] sprechen. Schwache Multipletts bei 12.0, 26.5 und 99.3 ppm konnten nicht zugeordnet werden. Das Signal bei 174.0 ppm lässt sich wieder dem P_{11}^{3-} -Anion zuordnen^[117]. Ein Multiplett bei 315 - 318 ppm könnte das P_4^{2-} -Anion wiedergeben^[117]. Schließlich wird bei 475 ppm mit hoher Wahrscheinlichkeit der P_5^- -Ring nachgewiesen^[117]. Nach Arbeiten von Florian Kraus^[117,134] kann angenommen werden, dass sich das eingesetzte Rb_4P_6 in flüssigem Ammoniak in verschiedene stabile Zintlionen umsetzt. Die Messungen zweier Proben der Reaktionslösung von $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ erhärten diesen Befund. Baudler führte NMR-spektroskopische Untersuchungen an zyklischen Phosphanen durch, die mit milden Oxidationsmitteln oder Luftsauerstoff oxidiert wurden. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die chemischen Verschiebungen der Phosphoratompositionen dieser exozyklisch oxidierten Ringe in einem Bereich von ca. 170 bis -170 ppm liegen^[138-140]. Die erhaltenen Kopplungskonstanten ließen in diesen Publikationen eine genaue Zuordnung der Signale mit den einzelnen Atomen zu. Da in dieser Arbeit kein reines Produkt sondern nur die gesamte Reaktionslösung vermessen werden konnte, wurde kein ausreichend genaues Spektrum erhalten, das eine Feinzuordnung durchführbar gemacht hätte. So ließ sich das eventuell enthaltene $\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2^{3-}$ -Anion nicht neben den anderen Reaktionsprodukten nachweisen.

3.6.3. Zusammenfassung und Diskussion

Das erhaltene $(\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2)^{3-}$ ist das erste Beispiel für ein zyklisches Pentaphosphid, welches aus Lösung erhalten wurde und nicht als Ligand an ein Übergangsmetall bindet. Zudem ist die Ladungskonzentration pro Phosphoratom mit $N_E = 5.6$ höher als bei den bekannten P_4^{2-} - und P_5^- -Ringen ($N_E = 5.5$ bzw. 5.2). Das Anion kann als zweifach-substituierter P_5^{5-} -Ring aufgefasst werden. Wie der aus der ternären Festkörperphase RbBa_2As_5 ^[62] bekannte As_5^{5-} -Ring liegt er ebenfalls in der Envelop/Briefumschlag-Form vor. Zudem muss jedoch eine Reaktion mit einer Sauerstoffquelle stattgefunden haben. Denkbar sind als solche Feuchtigkeitsrückstände des eingesetzten Kronenethers oder Luft aufgrund von Undichtigkeit des Schlenkgefäßes.

Baudler und ihre Arbeitsgruppe haben die gezielte Oxidation von organosubstituierten Polyphosphanzyklen mit Luftsauerstoff und Oxidationsmitteln wie Peroxiden genauer untersucht^[26,138-141]. Dabei zeigte sich, dass es nicht zur Insertion des Sauerstoffatoms in eine P-P-Bindung kommt, sondern eine exozyklische Anlagerung desselben erfolgt. Im Beispiel des in dieser Arbeit dargestellten $(\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2)^{3-}$ -Anions erfolgte ebenfalls eine exozyklische Anlagerung. Die mögliche Reaktionsfolge mit Luftsauerstoff bzw. Wasser ist in den Gleichungen 18 und 19 dargestellt.



Es kann also angenommen werden, dass wie bei den organosubstituierten Polyphosphanen auch bei den Polyphosphiden eine milde Oxidation der Phosphorgerüste möglich ist. Die auftretende HP^+-O^- -Gruppe kann als das stabile Tautomer der $\text{P}-\text{OH} / \text{HP}^+-\text{O}^-$ -Tautomerie angesehen werden (Abbildung 3.62).

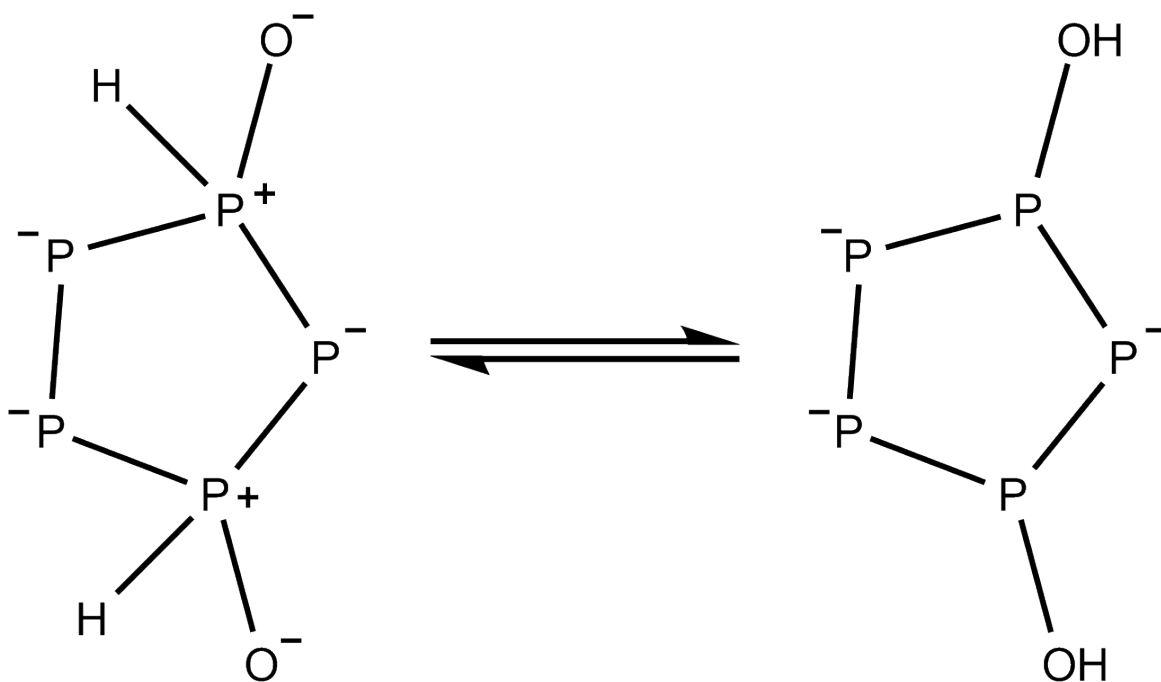


Abb. 3.62.: $\text{P}-\text{OH} - \text{HP}-\text{O}$ -Tautomerie

Diese wird z.B. auch bei der Tautomerie der phosphorigen Säure $\text{P}(\text{OH})_3$ und Phosphonsäure $\text{HPO}(\text{OH})_2$ beobachtet.

Roesky und Scheer gelang es kürzlich ein sehr ähnliches Anion in einem Tripledecker-Komplex zu stabilisieren. Ein Dimer desselben konnte ebenfalls von ihnen dargestellt werden. Durch die Koordination eines Samarium(III)- und eines Eisen(II)-Komplexes wurde ein P_5^{3-} -Anion komplexiert^[142]. Das Anion zeigt mit Bindungslängen zwischen 2.164(2) und 2.228(2) Å eine gute Übereinstimmung zu dem Bindungslängenbereich des $\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ -Anions (2.154(3) - 2.219(3) Å). Die Envelop/Briefumschlag-Konformation stimmt auch überein.

Die Stabilität des Cyclopentaphosphids der Verbindung $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)]-[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ rührt wohl von der starken Koordination der Sauerstoffatome an die Rubidiumkationen her. Dadurch bilden sich Dimere zwischen zwei $(\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2)^{3-}$ -Anionen aus, welche

sich zu unendlichen Strängen zusammenlagern. Durch die Koordination der Kronenethermoleküle werden diese Stränge nach außen hin abgeschlossen. Dieses stabile Strukturmodell erlaubte die erste Charakterisierung eines zyklischen Pentaphosphids in einem Solvatkristall außerhalb der Ligandensphäre eines Übergangsmetallkomplexes und zugleich die erste Beschreibung eines teilweise oxidierten Polyphosphids aus Lösung.

3.7. Monophosphid-Ammoniakat

3.7.1. Einleitung

Die Alkalimetallphosphide $A_3^I P$ ($A^I = \text{Li-K}$) enthalten das dreifach negative Monophosphidanion P^{3-} . Durch Reduktion von weißem oder rotem Phosphor können diese dargestellt werden^[30]. Für zwei entsprechende Verbindungen schwererer Homologe, Li_3As und Li_3Sb , ist auch eine Darstellung in flüssigem Ammoniak beschrieben^[30]. Jedoch konnten bis jetzt keine Ammoniakate dieser einfachen Zintlphasen charakterisiert werden.

Bei der Reduktion der Elementmodifikationen in flüssigem Ammoniak werden bevorzugt verzweigte Polyphosphide gebildet, da diese aufgrund der geringeren Elektronenkonzentration pro Pnikogenatom stabiler sind. Auch die Solvatation der Monophosphide führte bisher nicht zu Ammoniakaten dieser Phosphide. Aus einer Umsetzung von Diphosphan in Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak, konnte jetzt das erste Monophosphid-Ammoniakat erhalten werden.

3.7.2. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$

Darstellung

Florian Kraus befüllte im März 2005 ein Schlenkrohr mit 503 mg Na (0.02 mmol) und kondensierte darauf unter Kühlung mit einer Isopropanol/Trockeneis-Kältemischung ca. 7.00 mL P_2H_4 (7.82 g, 0.12 mmol). Es war keine Reaktion erkennbar. Dann wurde Ammoniak aufkondensiert. Nachdem man die Suspension kurz aus der Kühlung nahm, konnte starke Gasentwicklung an der Natriumoberfläche beobachtet werden. Es erfolgte eine Phasentrennung. Über einen Bodensatz des elementaren Natriums stellte sich eine orange Phase ein, welche von einer dunkelroten Phase überschichtet war. Beim Durchmischen der Lösung durch Schütteln erfolgte heftige Gasentwicklung, welche durch das Überdruckventil der Schutzgasanlage abgeleitet wurde. Nach zweijähriger Lagerung bei -76°C wurde eine dunkelgelbe Suspension mit farblosen Kristallnadeln an der Schlenkrohrwand erhalten. Es konnten jedoch keine charakterisierbaren Kristalle isoliert werden. Im Juli 2010 wurde die nun rotbraune Suspension mit gelbbraunem Bodensatz und zitronengelben Kristallen an der Schlenkrohrwand erneut untersucht. Es konnte ein zitronengelber Kristall der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$ isoliert werden.

Röntgenografische Charakterisierung

Die Reflexdaten wurden analytisch absorptionskorrigiert und der Datensatz konnte zuerst in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst werden. Obwohl alle Schweratome (Na und P) gefunden wurden und keine sinnvolle Zuordnung anderer Q-Peaks getroffen werden konnte, lagen die Güteparameter mit $R_1 = 0.5922$ (alle Daten) und $wR_2 = 0.8680$ (alle Daten) in nicht akzeptablen Bereichen. In der Elementarzelle konnten Bereiche gefunden werden, in denen die nicht zuordbare Restelektronendichte konzentriert war (Abbildung 3.63). Das Programm SQUEEZE des Softwarepakets Platon ergab eine Elektronenkonzentration von $363e^-$ für diese 560 \AA^3 großen Bereiche. Das entspricht 21 Ammoniakmolekülen ohne Vorzugsorientierung pro Bereich. Die Güteparameter verbesserten sich zu $R_1 = 0.1865$ (alle Daten) und $wR_2 = 0.3833$ (alle Daten). Desweiteren erkannte das ADDSYM-Programm des Platon-Pakets eine mögliche Umstellung von $P\bar{1}$ zur trigonalen/rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167). Damit verbesserten sich die Werte nochmals auf $R_1 = 0.1543$ (alle Daten) und $wR_2 = 0.2806$ (alle Daten). Mögliche Obverse/Reverse-Verzwilligung und/oder meroedrische Verzwilligung konnte nicht gefunden werden. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden mit dem HFIX-Befehl generiert.

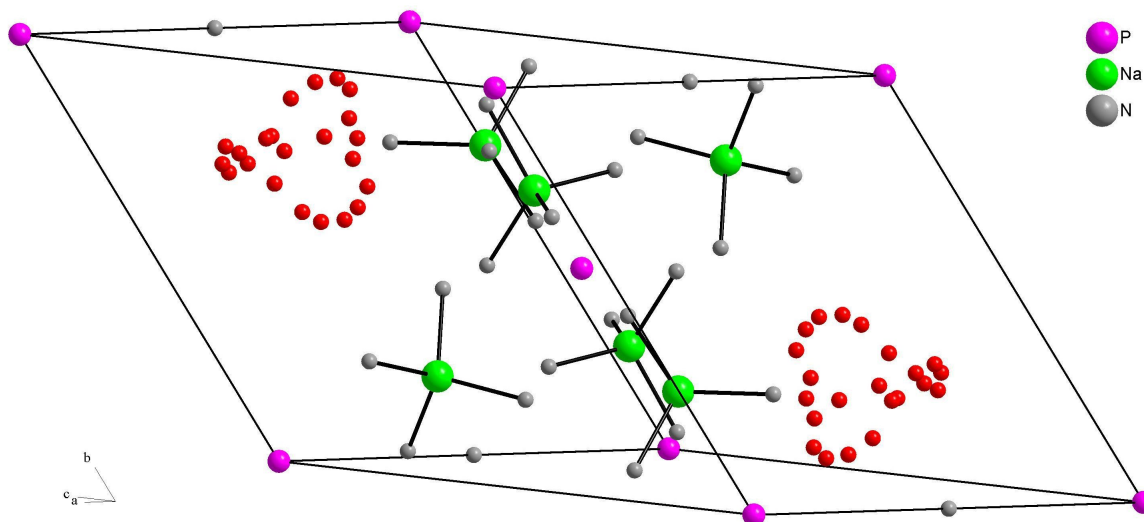


Abb. 3.63.: Nicht zuordbare Elektronendichte der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17\text{NH}_3$

rote Atomlagen stellen nicht zuordbare Elektronendichte dar; abgebildete Atome nur isotrop verfeinert

Summenformel	$\text{N}_{12}\text{H}_{36}\text{Na}_3\text{P}$
Formelmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	88.03
Kristallfarbe	zitronengelb
Kristallform	quaderförmig
$\rho_{\text{calc}} [\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}]$	0.209
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	0.081
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)
$a [\text{\AA}]$	12.504(5)
$b [\text{\AA}]$	12.504(5)
$c [\text{\AA}]$	30.946(12)
$\alpha [^\circ]$	90
$\beta [^\circ]$	90
$\gamma [^\circ]$	120
$V [\text{\AA}^3]$	4190(3)
Z	6
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini RULtra
Röntgenstrahlung	$\text{Cu}/K\alpha$ (Spiegel-Monochromator)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	1.54178
Temperatur $[^\circ\text{C}]$	-150(1)
Detektorabstand $[\text{mm}]$	55
Belichtungszeit $[\text{sec}]$	20 ($\Theta = 40.4431^\circ$), 155 ($\Theta = 93.1536^\circ$)
ω -Inkrement $[^\circ]$	1.0
ω -Bereich $[^\circ]$	1 - 360
F_{000}	276
Θ -Bereich $[^\circ]$	4.27 - 66.36
R_{int}	0.179
$\pm h, \pm k, \pm l$	-13/13, -12/14, -28/35
Gemessene Reflexe	4524
Unabhängige Reflexe	822
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	99.2
Absorptionskorrektur	analytisch
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.457/1.000
R_1 (alle Daten)/(I > 2σ I)	0.1543/0.1434
wR_2 (alle Daten)/(I > 2σ I)	0.2806/0.2720
GooF	3.2
Restraints/Parameter	0/28
Restelektronendichte $[\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	1.50/-0.39

Tab. 3.26.: Röntgenographische Charakterisierung von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17\text{NH}_3$

Beschreibung der Kristallstruktur

Das Natriumkation der Verbindung wird verzerrt tetraedrisch von vier Ammoniakmolekülen koordiniert. Zudem koordinieren schwach zwei Monophosphidanionen (Abbildung 3.64).

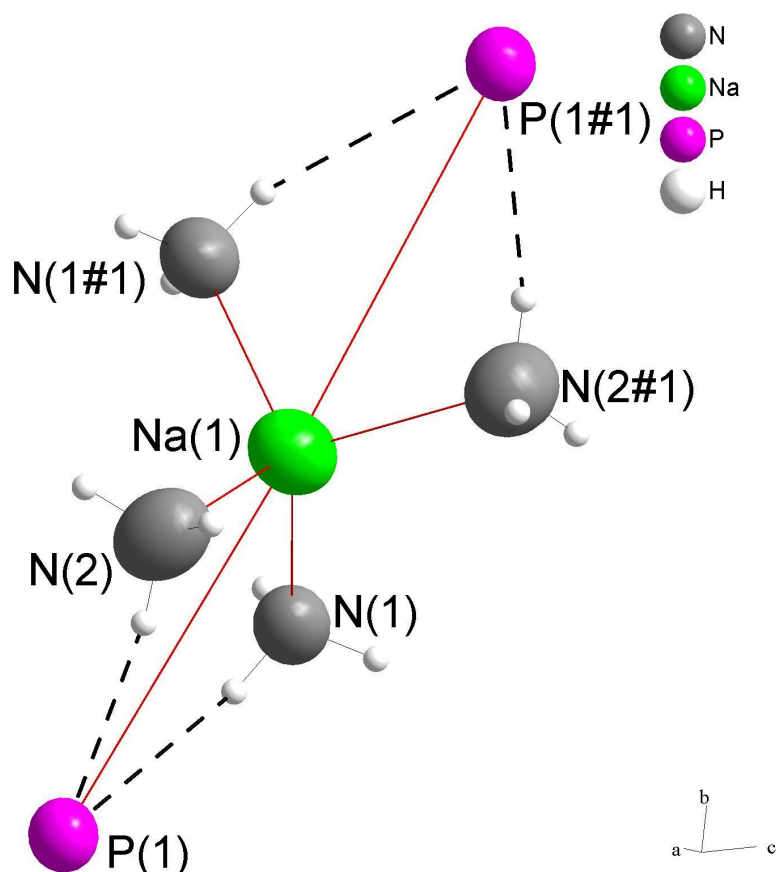


Abb. 3.64.: Na-Koordination der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Na(1)-N(1) 2.434(5), Na(1)-N(2) 2.426(5), Na(1)-P(1) 4.449(1); N(1)-Na(1)-N(2) 107.77(18), N(1)-Na(1)-N(2#1) 115.63(16), N(1)-Na(1)-N(1#1) 103.2(3), N(2)-Na(1)-Na(2#1) 107.2(3), P(1)-Na(1)-P(1#1) 171.24(8);

Symmetrieoperation: #1= $x-y+\frac{1}{3}$, $-y+\frac{2}{3}$, $-z+\frac{1}{6}$; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Das Monophosphid wird oktaedrisch von sechs dieser $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Tetraeder umgeben. Mit einem Na–P-Abstand von 4.449(1) Å kann man nicht mehr von einem direkten Kation-Anionkontakt sprechen (Abbildung 3.65).

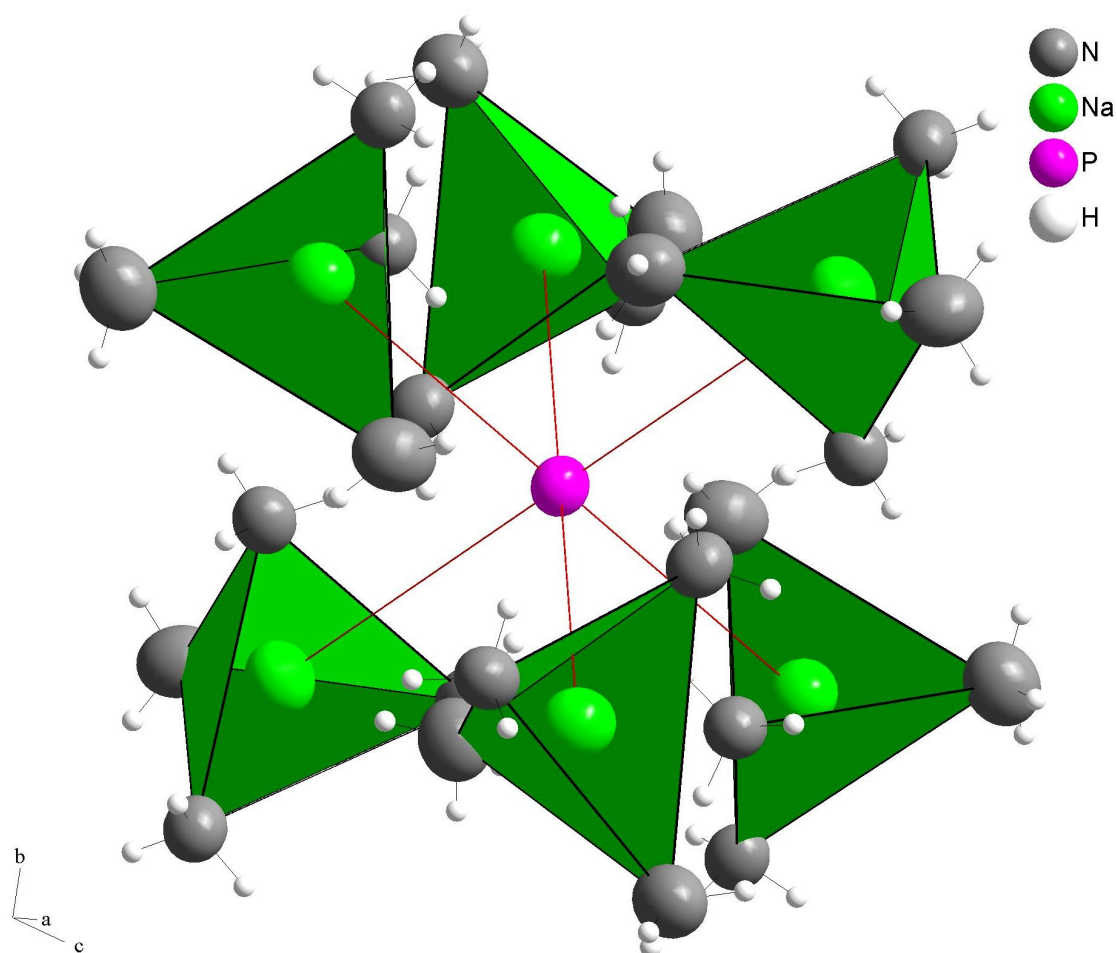


Abb. 3.65.: P-Koordination der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$

Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Über zwölf schwache Wasserstoffbrücken wechselwirkt das Monophosphid mit den benachbarten Ammoniakmolekülen. Dabei sind ausschließlich die Atome H(1B), H(2A) und ihre jeweils fünf symmetrieäquivalenten Atome beteiligt. Sie sind dabei auf den Ecken eines Ikosaeders um das Monophosphid angeordnet (Abbildung 3.66).

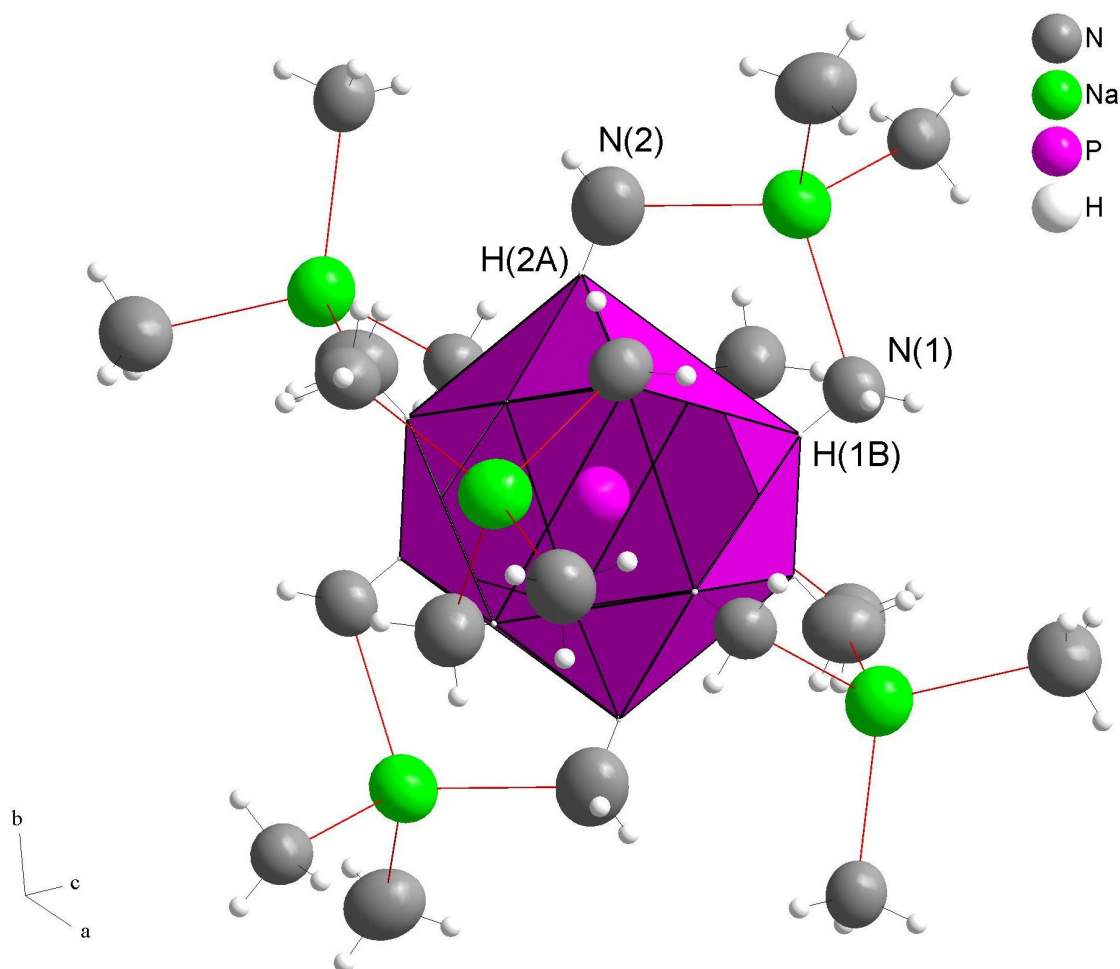


Abb. 3.66.: Wasserstoffbrücken der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: P(1)-H(1B) 2.729, P(1)-N(1) 3.588(4), P(1)-H(2A) 2.798, P(1)-N(2) 3.608(6), P(1)-H(1B)-N(1) 158.17, P(1)-H(2A)-N(2) 150.68;
bei generierten H-Atomen keine Fehlerangaben; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

In Abbildung 3.67 ist die Packung der Natriumtetraamminkomplexe (grüne Tetraeder) und der Monophosphidanionen (violette Oktaeder) in der Elementarzelle gezeigt. Die großen Freiräume zwischen den $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_{\frac{6}{2}}\text{P}$ -Einheiten beinhalten die stark fehlgeordneten Ammoniakmoleküle.

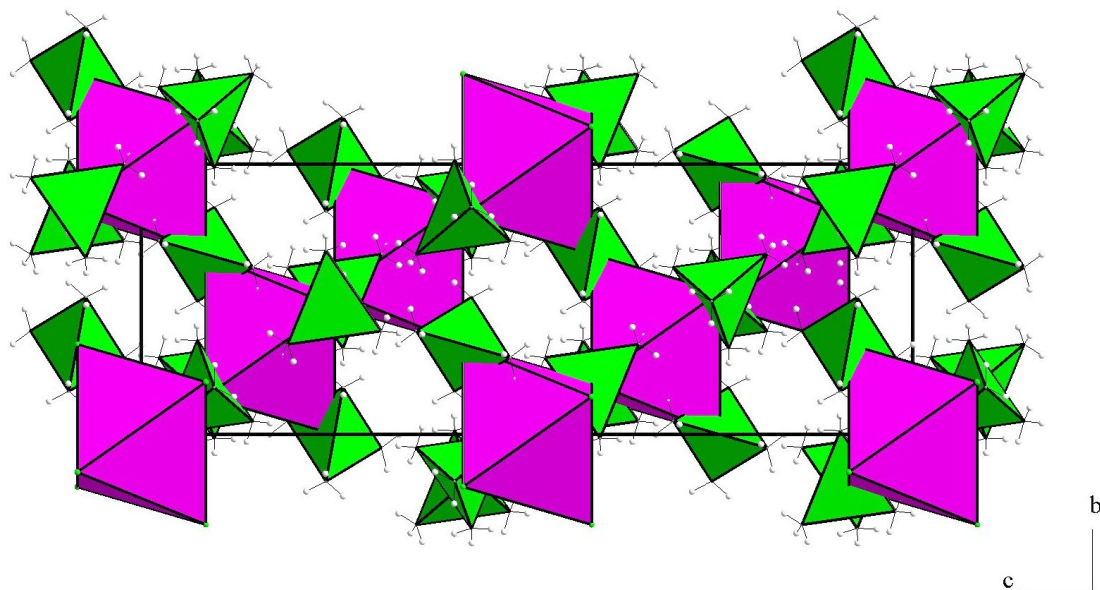


Abb. 3.67.: Packung der Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17\text{NH}_3$

3.7.3. Zusammenfassung und Diskussion

In der Festkörperphase ist das kleine, hochgeladene, kurz harte P^{3-} -Anion von harten Natriumkationen trigonal-bipyramidal koordiniert ($\text{Na}-\text{P}$ 2.859(1)/2.905(2) Å, Strukturtyp= Na_3As)^[143]. Diese harte Koordinationssphäre müsste bei einer Solvatation aufgebrochen werden und die in Relation zum Monophosphid viel weicheren Ammoniakmoleküle müssten die Kationen koordinieren. Das harte Anion wäre dann von respektive weichen $\text{Na}(\text{NH}_3)_x$ -Kationkomplexen umgeben. Die einfache Solvolyse ist somit nicht möglich.

Bei der Synthese der neuen Verbindung $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17\text{NH}_3$ war die phosphorhaltige Ausgangsverbindung jedoch nicht eine harte, ionische Festkörperphase sondern das molekulare Diphosphan. P_2H_4 wird durch das Alkalimetall reduktiv gespalten und bildet mit Ammoniak eine Verbindung aus, in der ein negativ geladenes Monophosphid von vier Natriumkomplexen umgeben ist.

Die relativ geringe Güte des analysierten Kristalls lässt jedoch keine eindeutige Beschreibung der gesamten Kristallstruktur zu. Durch den SQUEEZE-Befehl kann ein großer Bereich der Elementarzelle nicht charakterisiert werden. Hier wurde ausschließlich aufgrund der berechneten e^- -Anzahl auf 21 NH_3 -Solvatmoleküle geschlossen. Es erscheint sehr unwahrscheinlich, dass ein dreifach negativ geladenes Monophosphid neben Amminkomplexen vorliegt, da die im Vergleich zu NH_2^- stärkere Base P^{3-} sonst protoniert vorliegen sollte. Glaubwürdiger erscheint die Hypothese, dass sich in dem nicht beschreibbaren Bereichen der Elementarzelle ein Teil der negativen

Gesamtladung von -3 verteilt. Zum Beispiel könnten Amid-Moleküle vorliegen, die isoelektronisch zu Ammoniak sind und somit nicht durch das Elektronenzählen des SQUEEZE-Programms von diesem unterschieden werden können. Die Wasserstoffatome wurden zudem nicht aus der Differenzfourieranalyse erhalten, sondern mit dem HFIX-Befehl generiert. Somit kann das Monophosphid auch protoniert und die Ammoniakliganden können auch deprotoniert vorliegen. Der enthaltene Natriumtetramminkomplex kann deshalb auch nur aufgrund der hohen Symmetrie der $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$ -Gruppe angenommen werden. Eine mögliche Deprotonierung der Liganden muss immer in Betracht gezogen werden.

Tetramminkomplexe sind besonders für das härtere Alkalimetall Lithium bekannt. In zahlreichen Ammoniakaten von Zintlanionen kommen diese als Gegenionen vor^[29]. Für das weichere Natrium sind als homoleptische Komplexe eher die Pentamminkomplexe (quadr.-pyramidal oder trig.-bipyramidal) bekannt^[67,92]. Jedoch ist eine Koordination an die weicheren Zintlanionen bei Natrium deutlich häufiger als für das Lithium. Dieser Trend setzt sich bei den schwereren Homologen fort. So ist für Kalium nur ein seltenes Beispiel eines homoleptischen Hexamminkomplexes bekannt^[144]. Von Rb und Cs kennt man bisher keine homoleptischen Amminkomplexe.

3.8. Heteroatomares *catena*-Anion der Gruppen 14/15

3.8.1. Einleitung

Neben den bereits beschriebenen Polyanionen der Gruppe 15 und anionischen Clustern der Gruppe 14 (z.B. E_4^{4-} , E_9^{4-} ^[29,89]) treten bei den Zintlanionen dieser Gruppen auch höherreduzierte *catena*-Anionen auf. Für Zinn und Antimon sind durch Festkörperreaktionen $[\text{Sn}_3]^{7-}$ ^[89], $[\text{Sn}_4]^{6-}$ ^[89], $[\text{Sn}_6]^{9-}$ ^[89], Sn_7^{16-} ^[145] bzw. $[\text{Sb}_4]^{5-}$ ^[89], $[\text{Sb}_6]^{8-}$ ^[89] und $[\text{Sb}_2]^{4-}$ ^[89]-Hanteln zugänglich. Bis auf die letzten beiden Stibanide und Sn_7^{16-} sind alle aufgezählten Kettenanionen nicht elektronenpräzise.

Durch einfache Solvation der Festkörperphasen sind diese nicht zersetzungsfrei in Lösung zu bringen. Die Ketten besitzen pro Atom eine hohe Ladungskonzentration. In Lösung versuchen sie diese zu verringern, indem sie entweder höher verknüpfte Anionen (Zyklen, Polyzyklen) bilden oder es erfolgt Protonierung und die Ketten reagieren dadurch zu den thermodynamischen Endprodukten wie Stannanen oder Stibanen ab. Ein weiterer Weg die Ladungskonzentration pro Atom zu verringern stellt die Substitution mit organischen Resten dar. Katharina Wiesler, Markus Hamberger und Christof Suchentrunk gelang es im Zuge ihrer Forschungsarbeiten aus $\text{Ph}_{3-x}\text{SnCl}_x$ und SbPh_3 , durch Umsetzung mit Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak, alkyl- und arylsubstituierte *catena*-Stannide und -Stibanide darzustellen. Mit $[\text{Sn}_3\text{Ph}_6]^{2-}$ ^[146], $[\text{Sn}_4^{\text{n}}\text{Bu}_8]^{2-}$ ^[112], $[\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}]^{2-}$ ^[147,148], $[\text{Sb}_2\text{Ph}]^{3-}$ ^[149], $[\text{Sb}_3\text{Ph}_4]^{-}$ ^[99] konnten Analoge zu aus Festkörperverbindungen bekannten unsubstituierten Anionen synthetisiert werden. In $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ ^[147] wurde eine Sn–Sn-Hantel charakterisiert, welche zuvor noch nicht beobachtet wurde, weder in einem Solvatkristall noch in einer Festkörperverbindung.

Gemischte Sn/Sb-Verbindungen finden sich bei den *catena*-Anionen bisher nicht. Bei den zyklischen und polyzyklischen Verbindungen sind aktuell nur $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]_2[\text{cyclo}-(\text{Sn}(\text{Ph})_2)_2\text{SbSb}(\text{Ph})\text{Sb}]$ ^[92] und $[\text{K}([2.2.2]-\text{crypt})]_3[\text{Sn}_2\text{Sb}_5(\text{ZnPh})_2] \cdot \text{en} \cdot 0.5\text{tol}$ ^[150] bekannt. Auch bei neutralen, molekularen, vollständig phenylsubstituierten Verbindungen stellt

$\text{Sb}_2(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_4$ ^[151,152] die einzige bisher gut charakterisierte Sn/Sb-Verbindung dar. In dieser Arbeit ist es nun gelungen, mit $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ das erste gemischte Gruppe 14/15 *catena*-Anion zu charakterisieren.

3.8.2. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$

Darstellung

In ein Schlenkrohr wurden 230 mg K_3Sb_7 (0.24 mmol), 59.0 mg Ph_3SnCl (0.15 mmol) und 188 mg $[18]\text{Krone}-6$ (0.71 mmol) eingewogen. Ungefähr 15 mL Ammoniak wurde einkondensiert und die erhaltene milchige Suspension wurde bei -40°C gelagert. Nach einem Jahr konnten gelbliche Kristalle gefunden werden, die jedoch nicht für röntgenografische Untersuchungen geeignet waren. Diese Arbeiten wurden noch von Tobias Hanauer durchgeführt. Nach sechs Jahren Lagerzeit wurde die nun rotbraune Suspension erneut untersucht. Dunkelbraune, stäbchenförmige Kristalle konnten isoliert und charakterisiert werden. Es handelte sich um die bereits bekannte Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]_3\text{Sb}_{11} \cdot 5.5\text{NH}_3$ ^[106]. Desweiteren wurden hellgelbe, nadelförmige Kristalle erhalten. Eine Einkristallstrukturmessung ergab die Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$.

Röntgenografische Charakterisierung

Die Kristallstruktur von $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ ließ sich in der Raumgruppe $P\bar{1}$ lösen. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch. Die H-Atome des Kronenethers und von drei Kristallammoniakmolekülen wurden über ein Reitermodell konstruiert. Zwei H-Atome, gebunden an das Stickstoffatom N(4), konnten ebenfalls nur über ein Reitermodell generiert werden. Das dritte H-Atom H(4), das eine Wasserstoffbrücke zu dem Antimonatom Sb(1) aufweist, konnte aus der Differenzfourieranalyse erhalten und isotrop verfeinert werden. Um die HFIX Befehle für die Reitermodelle anwenden zu können, wurden die vier Stickstoffatome mittels des BIND Befehls an das Kaliumatom K(1) gebunden. Dies soll die Ausrichtung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in Richtung des Kations widerspiegeln und für eine chemisch sinnvolle Lokalisierung der H-Atome im Strukturmodell sorgen.

Summenformel	$C_{48}H_{66}KN_4O_6SbSn_2$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	1193.28
Kristallfarbe	gelb
Kristallform	nadelförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.469
μ [mm ⁻¹]	1.539
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	11.220(2)
b [Å]	13.940(3)
c [Å]	17.400(4)
α [°]	95.20(3)
β [°]	94.90(3)
γ [°]	92.20(3)
V [Å ³]	2697.5(9)
Z	2
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min.]	12
φ -Inkrement [°]	1.0
φ -Bereich [°]	1 - 360
F_{000}	1200
Θ -Bereich [°]	1.97 - 25.49
R_{int}	0.0999
$\pm h, \pm k, \pm l$	-13/13, -16/16, -21/20
Gemessene Reflexe	36867
Unabhängige Reflexe	9348
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	93.2
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.6682/0.7322
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0852/0.0609
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.1544/0.1446
GooF	0.959
Restraints/Parameter	0/575
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	3.328/-0.680

Tab. 3.27.: Röntgenographische Charakterisierung von [K([18]Krone-6)][Sb(SnPh₃)₂] · 2 NH₃

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Verbindung setzt sich zusammen aus einem Kaliumkation und einem Zinn-Antimon-*catena*-Anion. Kalium wird von sechs Sauerstoffatomen eines [18]Krone-6-Moleküls koordiniert und liegt um 0.078 Å aus der Ebene des Chelatliganden herausgerückt. Desweiteren koordinieren apikal zwei Ammoniakmoleküle und vervollständigen die Koordinationszahl von acht für das Kaliumkation (Abbildung 3.68).

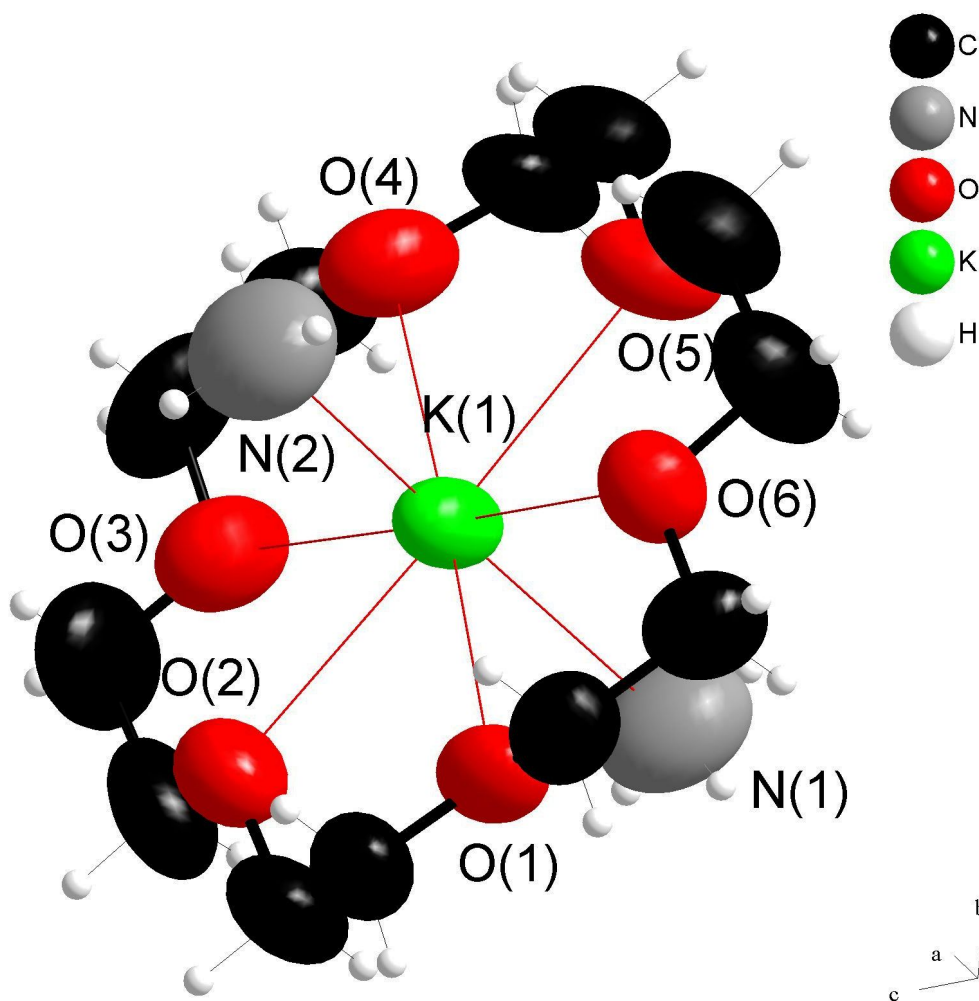


Abb. 3.68.: Umgebung des Kalium-Kations der Verbindung $[K([18]Krone-6)][Sb(SnPh_3)_2] \cdot 2 NH_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: K(1)-O(1) 2.839(6), K(1)-O(2) 2.830(7), K(1)-O(3) 2.873(8), K(1)-O(4) 2.853(7), K(1)-O(5) 2.786(7), K(1)-O(6) 2.792(7), K(1)-N(1) 2.869(11), K(1)-N(2) 2.783(12); N(1)-K(1)-N(2) 165.9(4), O(1)-K(1)-O(2) 60.9(2), O(1)-K(1)-O(3) 119.5(2), O(1)-K(1)-O(4) 176.5(2); Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

In einem Abstand von 7.512(3) Å zum Kaliumatom liegt das formal einfach negativ geladene Antimonatom des $[Sb(SnPh_3)_2]^-$ -Anions. Die Kristallstruktur enthält also keine direkten Kation-Anionkontakte. Die einzige formulierbare Wechselwirkung des Anions ist eine Wasserstoffbrücke zu einem der beiden Solvat-Ammoniakmoleküle. Das Anion ist in Abbildung 3.69 aufgezeigt.

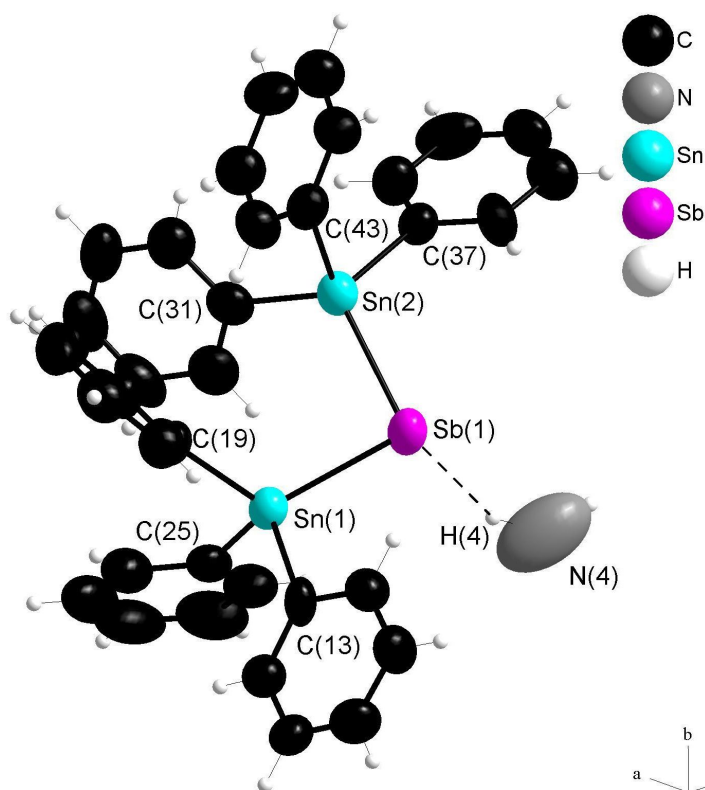


Abb. 3.69.: Struktur des Sn–Sb-*catena*-Anions der Verbindung $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Sn(2)–Sb(1) 2.735(1), Sn(1)–Sb(1) 2.735(1), Sb(1)–H(4) 3.12(11), Sb(1)–N(4) 4.010(14), Sn(1)–C(13) 2.159(8), Sn(1)–C(19) 2.169(7), Sn(1)–C(25) 2.184(8), Sn(2)–C(31) 2.168(9), Sn(2)–C(43) 2.177(7), Sn(2)–C(37) 2.178(7), Sn(2)–Sb(1)–Sn(1) 94.93(4), N(4)–H(4)–Sb(1) 147.94(1496), C(13)–Sn(1)–C(19) 106.8(3), C(13)–Sn(1)–C(25) 107.1(3), C(19)–Sn(1)–C(25) 102.1(3), C(13)–Sn(1)–Sb(1) 104.4(2), C(19)–Sn(1)–Sb(1) 118.8(2), C(25)–Sn(1)–Sb(1) 116.9(2), C(31)–Sn(2)–C(43) 103.7(3), C(31)–Sn(2)–C(37) 105.6(3), C(43)–Sn(2)–C(37) 100.1(3), C(31)–Sn(2)–Sb(1) 116.5(2), C(43)–Sn(2)–Sb(1) 118.7(2), C(37)–Sn(2)–Sb(1) 110.3(2); Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Das Antimonatom bindet an zwei SnPh_3 -Gruppen. Der Winkel zwischen den beiden Bindungen liegt mit $94.93(4)^\circ$ in einem nach dem VSEPR-Modell^[88] zu erwartenden Bereich. Die Zinnatome binden verzerrt tetraedrisch an drei Phenylreste und das zentrale Antimonatom.

3.8.3. Zusammenfassung und Diskussion

Mit den Methoden der Röntgendiffraktometrie zur Kristallstrukturlösung an Einkristallen kann nicht ohne weiteres zwischen Antimon und Zinn unterschieden werden, der Unterschied der Gesamtelektronenzahl der beiden Elemente von einem Elektron ist gering. Trotzdem kann hier die Elementzuordnung, dank der unterschiedlichen Substitution und der formalen Ladung der Atome, mit großer Sicherheit getroffen werden. Das Anion ist einfach negativ geladen, um mit einem Kaliumkation pro Formeleinheit Ladungsneutralität zu gewährleisten. Die negative Ladung ist formal am mittleren Atom der Kette lokalisiert, welches den kürzesten Abstand zum nächsten Kaliumkation ($7.512(3)$ Å) aufweist. Zwei verschiedene Zuordnungen sind möglich, welche die

Substitution der endständigen Atome mit jeweils drei Phenylresten und des zweibindigen mittleren Atoms berücksichtigen (Abbildung 3.70).

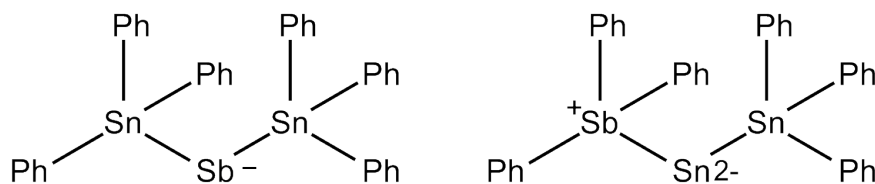


Abb. 3.70.: Mögliche Elementzuordnung in $[K([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$

Aufgrund der höheren Elektronegativität von Antimon gegenüber Zinn (1.82/1.72, Allred-Rochow; 1.9/1.8, Pauling)^[153] ist es wahrscheinlicher, dass die formal negative Ladung an Antimon lokalisiert ist. Die beiden Bindungen vom mittleren zu den endständigen Atomen sind sich mit 2.735(1) Å und 2.735(1) Å so ähnlich, dass von zwei heteronuklearen Bindungen und nicht von einer Sn–Sn- und einer Sn–Sb-Bindung ausgegangen werden kann. Deshalb bleibt nur Möglichkeit **1** der Elementzuordnung, wenn man alle Fakten in Betracht zieht.

$[K([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2\text{NH}_3$ als erstes charakterisiertes, heteroatomares *catena*-Anion von Sb und Sn, kann am ehesten mit dem neutralen Molekül $\text{Sb}_2(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_4$ ^[151,152] und dem zyklischen, heteroatomaren Zintlanion $[K([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2][\text{cyclo}-(\text{Sn}(\text{Ph})_2)_2\text{SbSb}(\text{Ph})\text{Sb}]$ ^[92] verglichen werden. In $\text{Sb}_2(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_4$ liegen Sb–SnR₃-, bei den beiden Anionen Sb[–]–SnR₃-Bindungen vor. In Tabelle 3.28 sind die relevanten Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Verbindung	Sn–Sb [Å]	Sn–Sb–Sn/Sb [°]
$[\text{cyclo}-(\text{Sn}(\text{Ph})_2)_2\text{SbSb}(\text{Ph})\text{Sb}]^{2-}$	2.729(2)/2.716(2)	91.94(6)/90.46(6)
$[\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2]^-$	2.735(1)/2.735(1)	94.93(4)
$\text{Sb}_2(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_4$	2.789(1)/2.805(1)	91.9(1)

Tab. 3.28.: Bindungslängen und -winkel in Sn/Sb-Verbindungen

Die Bindungswinkel am formal negativ geladenen Antimonatom liegen alle im nach dem VSEPR-Modell^[88] zu erwartenden Bereich. Die Sn–Sb-Bindungen der beiden Anionen sind sich erwartungsgemäß sehr ähnlich. Generell nimmt die Bindungslänge bei höherer Zahl an Bindungspartnern eines Elements zu. Das neutrale $\text{Sb}_2(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_4$ weist demzufolge die längste Zinn–Antimonbindung auf.

3.9. Nebenprodukte

3.9.1. $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$

Um die Reaktion von Dichlorotitanocen mit dem Lösungsmittel (flüssiges Ammoniak) zu testen, wurde der Komplex ohne weitere Zusätze gelöst. Dabei konnte ein neuer Ammin-Amido-Komplex erhalten werden.

Darstellung

78.0 mg Cp_2TiCl_2 (0.312 mmol) wurden in ca. 15 mL flüssigem Ammoniak gelöst. Die rote Suspension färbte sich über Nacht hellgelb. Nach vier monatiger Lagerung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ konnten hellgelbe Kristalle der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ isoliert und charakterisiert werden.

Röntgenografische Charakterisierung

Der Kristallstrukturrechnung der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ konnte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) gelöst werden. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur konnten alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome der Cp-Reste wurden mit dem Befehl HFIX generiert. Alle Wasserstoffatome der Ammoniak- bzw. Amidliganden und Ammoniak-solvatmoleküle konnten aus der Differenzfourieranalyse erhalten und isotrop verfeinert werden.

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ enthält drei symmetrieunabhängige $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]^+$ -Komplexe. Die Ti–C-Abstände liegen zwischen 2.341(4) und 2.414(3) Å (Mittelwert = 2.380(3) Å). Die Abstände der Titanatome zu den Ebenen der Cp-Liganden bewegen sich zwischen 2.052(1) und 2.070(1) Å (Mittelwert = 2.063(1) Å). N(7) und N(8) wechselwirken über zwei mäßig starke Wasserstoffbrücken mit dem entsprechenden Amminliganden des benachbarten Ti(3)-Komplexes (Abbildung 3.71).

Summenformel	$C_{10}H_{18}N_3TiCl$
Formelmasse [g mol ⁻¹]	263.62
Kristallfarbe	hellgelb
Kristallform	quaderförmig
ρ_{calc} [mg · m ⁻³]	1.370
μ [mm ⁻¹]	0.852
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	12.910(3)
b [Å]	13.120(3)
c [Å]	13.840(3)
α [°]	111.41(3)
β [°]	103.58(3)
γ [°]	107.56(3)
V [Å ³]	1917.2(7)
Z	6
Diffraktometer	Stoe IPDS1
Röntgenstrahlung	Mo/ $K\alpha$ (graphit-monochromatisiert)
Wellenlänge[Å]	0.71073
Temperatur[°C]	-150(1)
Detektorabstand [mm]	70
Belichtungszeit [min.]	20
φ -Inkrement [°]	1.0
φ -Bereich [°]	90 - 360
F_{000}	828
Θ -Bereich [°]	1.94 - 25.49
R_{int}	0.0447
$\pm h, \pm k, \pm l$	-15/15, -15/15, -16/16
Gemessene Reflexe	17694
Unabhängige Reflexe	6665
Vollständigkeit gegenüber Θ [%]	93.3
Absorptionskorrektur	numerisch
T_{min}/T_{max}	0.87842/0.88535
R_1 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0599/0.0334
wR_2 (alle Daten)/(I > 2 σ I)	0.0743/0.0694
GooF	0.829
Restraints/Parameter	0/502
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.447/-0.234

Tab. 3.29.: Röntgenographische Charakterisierung von $[Cp_2Ti(NH_2)(NH_3)]Cl \cdot NH_3$

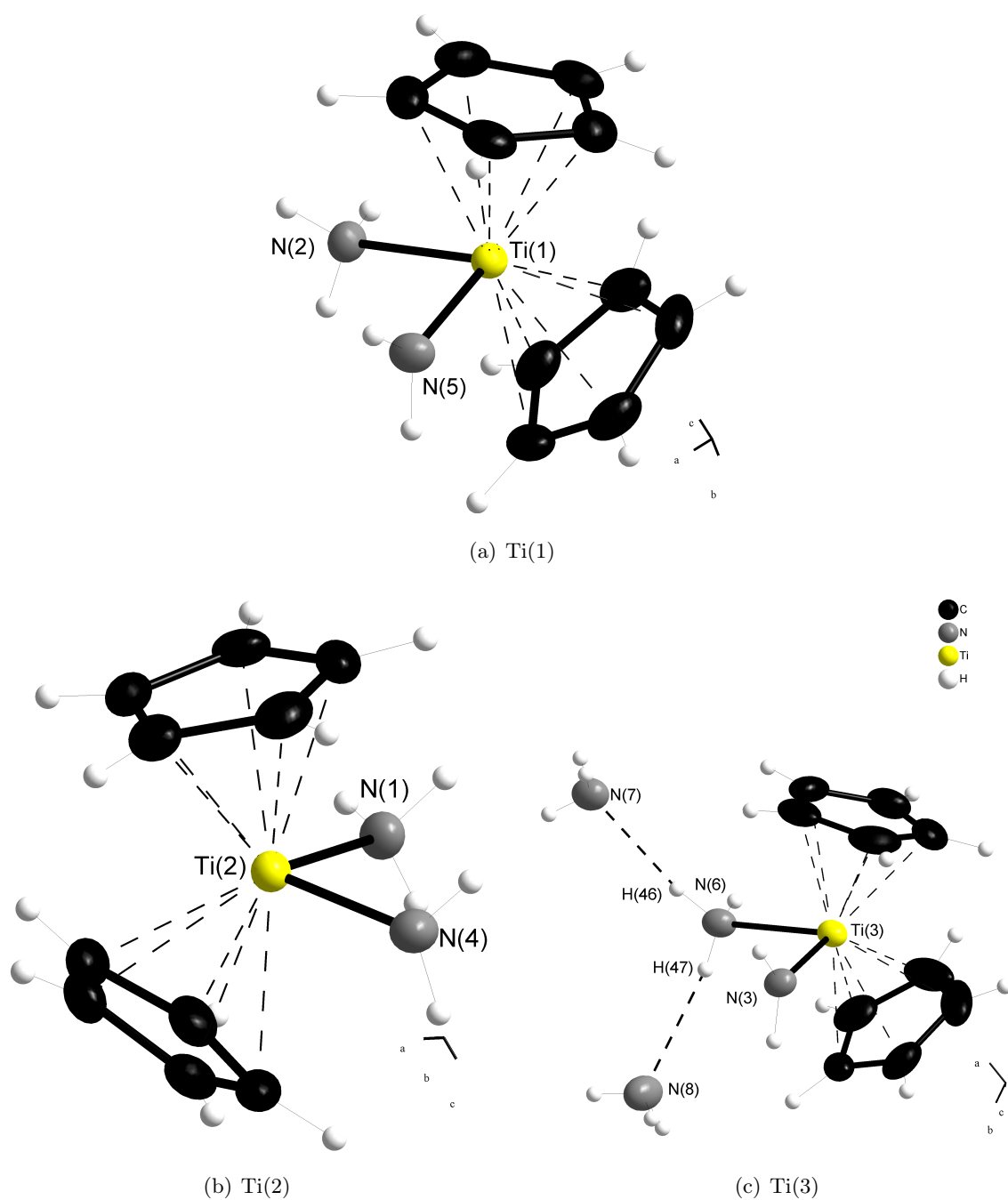


Abb. 3.71.: Titankomplexe der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$

ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]: Ti(1)-N(2) 2.163(3), Ti(1)-N(5) 1.894(3), Ti(2)-N(1) 2.168(3), Ti(2)-N(4) 1.888(3), Ti(3)-N(3) 1.893(3), Ti(3)-N(6) 2.168(3), N(6)-H(46) 0.84(5), N(6)-H(47) 0.89(5), N(7)-H(46) 2.27(5), N(8)-H(47) 2.23(5), N(6)-N(7) 3.080(6), N(6)-N(8) 3.121(6); N(7)-H(46)-N(6) 161(4), N(8)-H(47)-N(6) 177(3); Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Für Elektroneutralität sorgen drei symmetrieunabhängige Chloridionen in der Kristallstruktur. Diese wechselwirken über Wasserstoffbrücken mit den Ammin-, Amid- bzw. Cp-Liganden der

Titankomplexe und den Solvatammoniakmolekülen (Abbildung 3.72). Die einzelnen Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 3.30 aufgelistet.

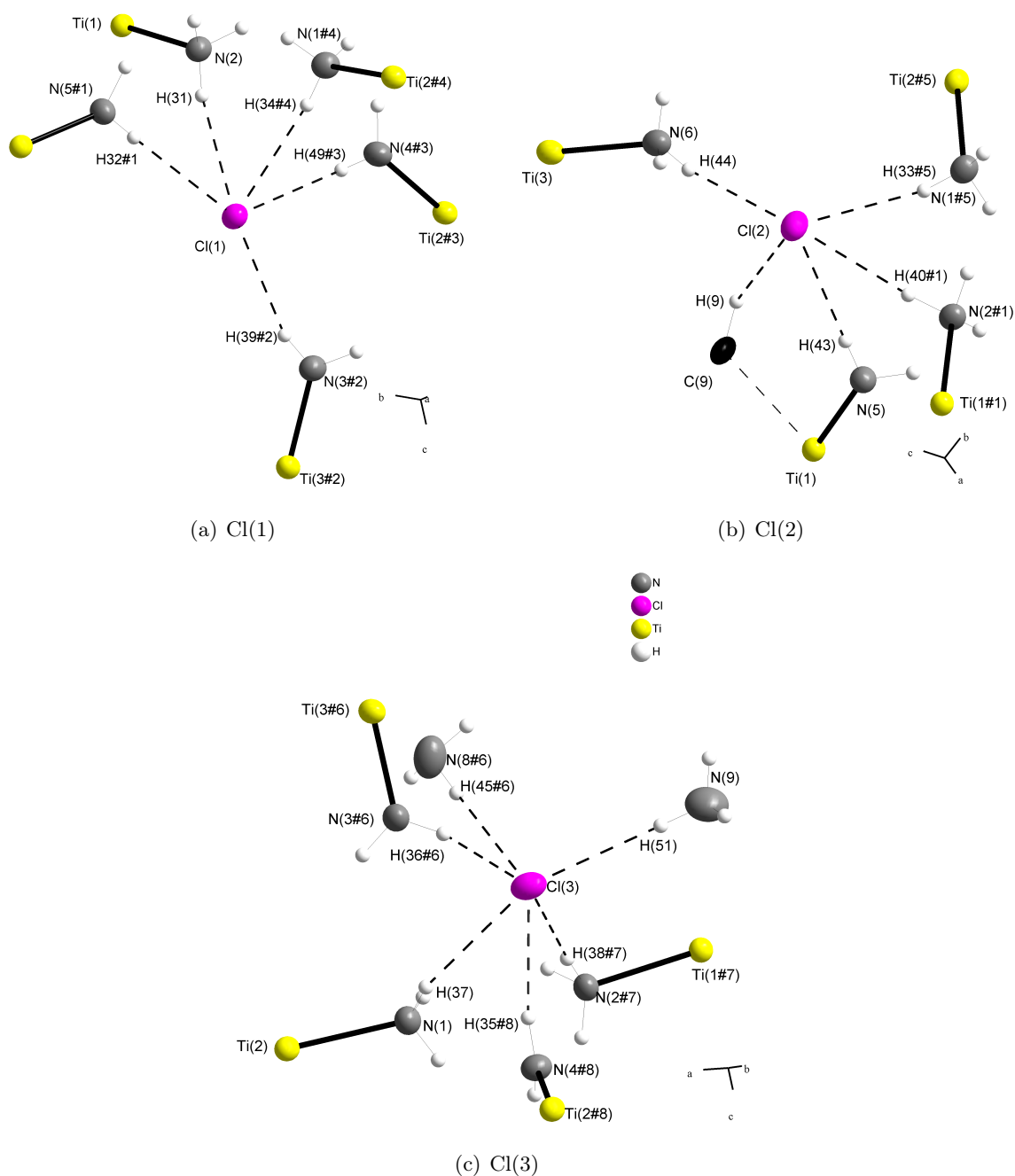


Abb. 3.72.: Chloridionen der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$

Symmetrieoperationen: #1= 2-x, 1-y, 1-z, #2= 2-x, 1-y, 2-z, #3= 1-x, -y, 1-z, #4= 1+x, y, z, #5= 1-x, 1-y, 1-z, #6= x-1, y-1, z-1, #7= x-1, y, z, #8= -x, -y, 1-z; Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit

D–H ... A	D–H [Å]	H ... A [Å]	D ... A [Å]	∠D–H ... A [°]
N(2)–H(31) ... Cl(1)	0.91(4)	2.47(4)	3.369(3)	168(3)
N(5#1)–H(32#1) ... Cl(1)	0.92(4)	2.57(4)	3.463(3)	165(3)
N(3#2)–H(39#2) ... Cl(1)	0.75(4)	2.82(4)	3.540(3)	162(3)
N(4#3)–H(49#3) ... Cl(1)	0.77(4)	2.65(4)	3.422(4)	176(4)
N(1#4)–H(34#4) ... Cl(1)	0.80(4)	2.69(4)	3.477(3)	168(3)
N(6)–H(44) ... Cl(2)	0.86(4)	2.42(4)	3.277(3)	175(3)
C(9)–H(9) ... Cl(2)	0.95	2.88	3.654(4)	139
N(5)–H(43) ... Cl(2)	0.80(4)	2.63(4)	3.400(3)	163(4)
N(2#1)–H(40#1) ... Cl(2)	0.87(5)	2.62(5)	3.462(4)	169(3)
N(1#5)–H(33#5) ... Cl(2)	0.82(4)	2.49(4)	3.301(3)	172(4)
N(1)–H(37) ... Cl(3)	0.91(4)	2.71(4)	3.556(4)	154(3)
N(9)–H(51) ... Cl(3)	0.92(6)	2.70(6)	3.565(5)	159(4)
N(4#8)–H(35#8) ... Cl(3)	0.90(4)	2.42(4)	3.301(3)	168(3)
N(2#7)–H(38#7) ... Cl(3)	0.84(4)	2.46(4)	3.306(3)	178(4)
N(3#6)–H(36#6) ... Cl(3)	0.86(4)	2.56(4)	3.394(3)	164(3)
N(8#6)–H(45#6) ... Cl(3)	0.84(5)	2.63(5)	3.443(4)	163(4)

Tab. 3.30.: HB der Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$
keine Fehlerangaben bei generierten Wasserstoffatomen

3.10. Neue Darstellungswege für bekannte Verbindungen

3.10.1. $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2 \text{NH}_3$

$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2 \text{NH}_3$ wurde von Stefanie Gärtner (geb. Joseph) in ihrer Dissertation beschrieben. Sie synthetisierte die Verbindung in flüssigem Ammoniak durch direkte Reduktion von grauem Arsen mit Lithium in Anwesenheit von *tert*-Butanolat^[67]. Im Zuge dieser Arbeit konnte die Verbindung durch Solvatation von Li_3As_7 im Beisein von [18]Krone-6 und $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ erhalten werden.

3.10.2. $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6 \text{NH}_3$

Die Verbindung $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})]_4\text{As}_{14} \cdot 6 \text{NH}_3$ wurde bereits von Tobias Hanauer synthetisiert und charakterisiert. Er setzte Rb_4As_6 mit SbPh_3 in Gegenwart von [18]Krone-6 in flüssigem Ammoniak um und konnte so zwei nortricyclan-analoge Heptaarsenide oxidativ koppeln^[118]. Mit der Reaktion von $\text{Rb}_3\text{As}_{11}$ mit $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ im Beisein von [18]Krone-6 gelang dies nun ebenfalls. Offen bleibt, ob sich die As_7 -Käfige aus den Ufosan-Arseniden in Lösung gebildet haben oder ob diese als Nebenphase in der Startverbindung vorlagen.

3.10.3. $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{NH}_3$

Tobias Hanauer stellte während seiner Dissertation das Ammoniakat $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{NH}_3$ dar. Zwei Ansätze führten zu diesem Produkt. Zum Einen wurde K_3Sb_7 in flüs-

sigem Ammoniak im Beisein von [18]Krone-6 solvatisiert, zum Anderen wurde zusätzlich AsPh_3 beigesetzt^[92]. Die Umsetzung von K_5P_4 mit NPh_3 und [18]Krone-6 wurde ebenfalls von ihm durchgeführt. Während dieser Arbeit konnte aus dieser Reaktionslösung ein Kristall der bekannten Verbindung isoliert werden.

3.10.4. $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_3\text{Sb}_{11} \cdot 5.5\text{NH}_3$

$[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_3\text{Sb}_{11} \cdot 5.5\text{NH}_3$ wurde ebenfalls von Tobias Hanauer während seiner Dissertation publiziert^[106]. K_3Sb_7 wurde in flüssigem Ammoniak im Beisein von [18]Krone-6 mit SbPh_3 umgesetzt. Bei der Reaktion dieser Zintlphase mit SnPh_3Cl konnte ebenfalls die Verbindung mit trishomocuban-analogen Stibanid erhalten werden. Offen bleibt, ob das Stannan die Zintlphase umgesetzt hat oder ob das Undecastibanid schon als Nebenphase in der Zintlphasen-Startverbindung vorlag und es sich um eine Solvatation desselben handelte.

3.10.5. $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Cp}$

Der Kaliumkomplex $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]\text{Cp}$ wurde bereits 1999 publiziert^[154]. Er wurde durch die Reaktion von KCp mit [18]Krone-6 in Diethylether dargestellt. Bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit K_3As_7 in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von [18]Krone-6 wurde dieser Sandwich-Komplex ebenfalls dargestellt. Der Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ wurde aus demselben Ansatz erhalten^[18]. Das Dichlorotitanocen scheint somit in flüssigem Ammoniak nach den Chlorid- auch die Cyclopentadienylliganden abzuspalten.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Um neue pnikogenreiche Übergangsmetallkomplexe, Übergangsmetall-Pnikogencluster oder Polypnikogenide zu synthetisieren, wurden im Zuge dieser Arbeit eine Vielzahl von Reaktionen in flüssigem Ammoniak durchgeführt (siehe Tabelle A.1). Schlenkgefäße mit Reaktionsansätzen von Tobias Hanauer und Florian Kraus, in welchen sie als Startverbindungen pnikogenreiche Verbindungen und/oder Übergangsmetallkomplexe einsetzten, wurden aufgrund der thematischen Verwandtschaft auf kristalline Produkte untersucht. Die daraus resultierenden Ergebnisse wurden in dieser Arbeit vorgestellt.

Die Zahl an Verbindungen mit nortricyclan-analogen Pn_7^{3-} - und trishomocuban-analogen Pn_{11}^{3-} -Clustern als Anionenkomponente konnte um einige neue Beispiele erhöht werden (Kapitel 3.2 und 3.3). Für drei bereits bekannte Verbindungen mit polyzyklischen Hepta- ($[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$, $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$) bzw. Undecapnikogeniden ($[\text{K}([\text{18}]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_2]\text{Sb}_{11} \cdot 5.5\text{NH}_3$) wurden jeweils neue Darstellungswege vorgestellt. $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$, $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$ und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{As}_7 \cdot 2\text{NH}_3$ wurden aus Reaktionslösungen erhalten, die $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ als Komplexkomponente enthielten. $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ und $[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$ wurden aus Ansätzen mit $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ bzw. CdPh_2 als organometallische Komponente isoliert. Bei den Hepta- und Undecaarseniden mit Rubidiumgegenionen wurde Rb_4As_6 als Ausgangsverbindung eingesetzt, RbBa_2As_5 im Falle des Barium-Arsenidammoniakates. In beiden Fällen kommt es zu einer Umwandlung der eingesetzten Arsenide in die stabilen nortricyclan- bzw. trishomocuban-analogen Strukturen. Diese inkongruente Solvation wurde für die Zintlphase mit As_6^{4-} -Anionen bereits durch Beispiele belegt^[94]. Der As_5^{5-} -Ring aus der ternären Rubidium-Barium-Phase wandelt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit in Lösung ebenfalls in die stabileren, weniger reduzierten Heptaarsenide um. Ein Beispiel dafür nennt Hanauer in seiner Promotionsarbeit mit $[\text{Rb}([2.2.2]\text{-crypt})]_2(\text{As}_7\text{H}) \cdot 3\text{NH}_3$ ^[92]. Da für jede erfolgreiche Syntheseroute der erhaltenen Polyanionen weitere Beispiele existieren, die keine Übergangsmetallkomplexe enthalten, kann deren Rolle in der Darstellung vernachlässigt werden. Die charakterisierten Verbindungen lassen sich als Solvate der eingesetzten Zintlphasen beschreiben. Bei $[\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4\text{NH}_3$, $[\text{Cs}([\text{18}]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8\text{NH}_3$ und $[\text{Cs}_2([\text{18}]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18\text{NH}_3$ ist dies ersichtlich, da die eingesetzten Startverbindungen schon die erhaltenen Polyanionstrukturen der Ammoniakate beinhalteten.

Strukturell kann man die vorgestellten Ammoniakate als Wegpunkte auf einer Linie ansehen, welche von den Festkörpervverbindungen (Rb_3As_7 ^[19], $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ ^[24], Rb_3Sb_7 ^[100], Cs_3P_{11} ^[155], $\text{Cs}_3\text{As}_{11}$ ^[114], $\text{Rb}_3\text{As}_{11}$ ^[114]) zu Solvatverbindungen führt, die keinerlei direkte Kation-Anionkontakte aufweisen. Einen großen Beitrag für die Vielseitigkeit der auftretenden Struktur motive entlang dieser Linie leisten dabei die Chelatliganden $[\text{18}]\text{Krone}-6$ und $[2.2.2]\text{-Kryptand}$. Der Kronenether koordiniert die leichteren Homologen der Alkalimetalle (Li - K) zum Großteil in der Ebene der sechs Sauerstoffatome. Rubidium- und Cäsiumkationen hingegen können wegen ihrer

Größe nur außerhalb der Ringebene gebunden werden. Es resultieren $[A^I([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)_x]^+$ -Komplexe. Diese können an eine Anionenteilstruktur binden oder isoliert vorliegen. Der Kryptand koordiniert jedes Alkalimetallkation gleich und bildet isolierte $[A^I([2.2.2]-\text{crypt})(\text{NH}_3)_x]^+$ -Komplexe ($A^I = \text{Li} - \text{Cs}$). Je größer der Kationradius, desto wahrscheinlicher binden neben den Chelatliganden noch Ammoniakmoleküle an das Metall. Für die leichten Homologe sind zusätzlich noch homoleptische Amminkomplexe bekannt ($[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]^+$, $[\text{K}(\text{NH}_3)_6]^+$). Je nach Größe des Kations nimmt auch das Bestreben zu, die weichen Polyanioncluster zu koordinieren. In Abbildung 4.1 ist schematisch die Abnahme der direkten Kation-Anion-Kontakte vom Festkörper (Bsp.: Rb_4P_6) zur Solvatstruktur mit isolierter Anionenteilstruktur (Bsp.: $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4\text{NH}_3$) dargestellt.

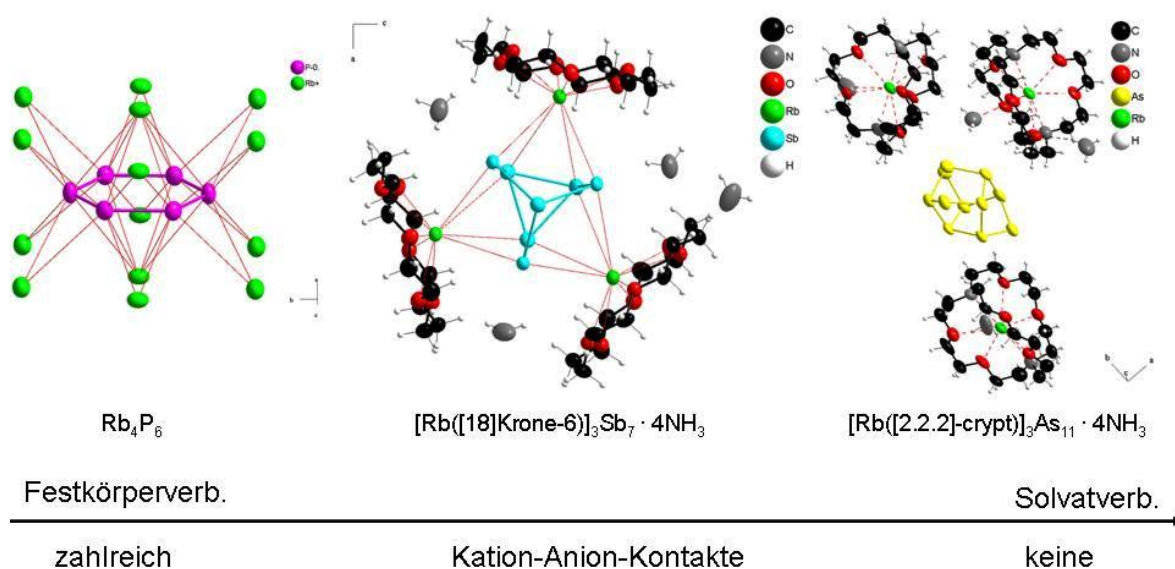


Abb. 4.1.: Von Festkörper- zum Solvatkristall

Aus diesen verschiedenen Komponenten ergibt sich eine Vielzahl an Strukturmotiven. In dieser Arbeit wurden isolierte Einheiten und Ketten/Stränge beschrieben. In Tabelle 4.1 sind die erhaltenen Kristallstrukturen anhand ihrer direkten Kationen-Anionen-Kontakte und der daraus resultierenden Anion-Kation-Teilstruktur motive aufgelistet.

K-A-Kont.	Verbindung	Bindungsart	Teilstr.
0	$[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$	-	isol. Einh.
	$[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6[\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$	-	isol. Einh.
	$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$	-	isol. Einh.
1	$[\text{Ba}([2.2.2]-\text{crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{NH}_3$	η^4	isol. Einh.
	$[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$	η^3	isol. Einh.
2	$[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$	η^2, η^5	Stränge
	$[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$	η^4	isol. Einh.
	$[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$	η^1	isol. Einh.
3	$[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{NH}_3$	η^4	isol. Einh.
	$[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{NH}_3$	η^1, η^3, η^4	isol. Einh.
4	$[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7]$	η^2, η^4	Stränge
	$[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{NH}_3$	η^2, η^3, η^5	Stränge
6	$\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)]_2[\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\} \text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$	$\eta^2, \eta^3, \eta^4, \eta^5$	Stränge

Tab. 4.1.: Vergleich der Reaktionen von ÜM-Komplexe und Zintlphasen in fl. NH_3

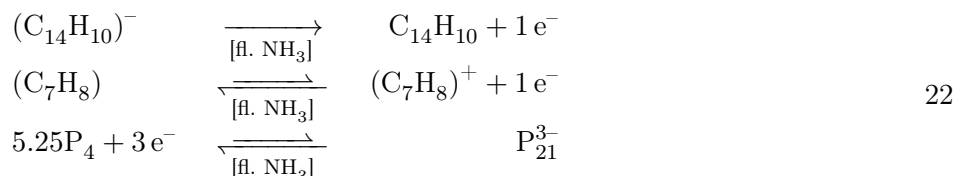
Abk.: R = Phenyl, Cyclohexyl, iso-Propyl; X = Cl - I;

Um den Einfluss von Chelatliganden als strukturbildende Komponente weiter untersuchen zu können, würde sich der Einsatz des günstigen und in großen Mengen verfügbaren Porphyrin-Liganden anbieten^[156]. Der in polaren Lösungsmitteln gut lösliche Chelatligand besitzt ausschließlich koordinierende Stickstoffatome, so dass die Konkurrenz zwischen den homoleptischen Amminkomplexen der leichten Alkalimetalle (Li - K) zu Alkalimetall-Porphyrinkomplexen untersucht werden kann. Zudem ist Porphyrin für die Bildung von sehr stabilen Komplexen mit zweiwertigen Kationen bekannt. Dies würde eventuell auch einen breiteren Einsatz der Erdalkalimetallpnikogenide als Startverbindungen möglich machen. Die Tendenz zur Bildung der sehr stabilen Erdalkalimetall-Porphyrin-Komplexe könnte die Konzentration an freien Erdalkalimetallkationen gering halten. Die Protonenaktivität in diesen Lösungen könnte ausreichend niedrig bleiben um die solvatisierten Polypnikogenide nicht zu schnell abreagieren zu lassen (vergl. Kapitel 3.2.3). Zudem würden sich die weichen Erdalkalimetall-Porphyrin-Komplexe besser mit den polyanionischen Pnikogenidclustern packen als die freien Erdalkalimetallkationen. Auch wurde in wässrigen Lösungen bereits die Bildung von molekularen Komplexen durch Porphyrinmoleküle und $[\text{M}([18]\text{Krone}-6)]^{n+}$ -Komplexe (M = Na, K, Cs, Ca, Ba, Sr, n = 1, 2) untersucht^[157]. Sollte dies in flüssigem Ammoniak ebenfalls möglich sein, ergeben sich daraus neue Möglichkeiten für die Darstellung von Verbindungen mit unterschiedlichen Chelatliganden in der Kristallstruktur (vergl. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)][\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]\text{Rb}_2\text{Sn}_9 \cdot 5 \text{NH}_3$ ^[158]).

Mit $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$ konnte erst die zweite Verbindung charakterisiert werden, die das von Hanauer in $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 6 \text{NH}_3$ ^[118] erstmals beschriebene As_{14}^{4-} -Anion enthielt. Für diese Rubidiumverbindung wurde zudem eine neue Darstellungsmethode gefunden (Kapitel 3.10.2). Während Hanauer ausgehend von der inkongruent in Lösung gehenden Zintlphase Rb_4As_6 unter Zusatz des Oxidationsmittels SbPh_3 das As_{14}^{4-} -Anion synthetisieren konnte,

wurde das Arsenid in dieser Arbeit aus den nortricyclan- bzw. trishomocuban-analogen Polyarseniden dargestellt. Dazu wurden diese mit dem Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ umgesetzt. In allen drei Reaktionsansätzen ist von einer oxidativen Kopplung zweier As_7^{3-} -Anionen auszugehen. Dieses entsteht bei der inkongruenten Solvation von As_6^{4-} und es ist sehr wahrscheinlich, dass es auch in der eingesetzten $\text{Rb}_3\text{As}_{11}$ -Phase als Verunreinigung bzw. Nebenphase vorlag. Der Übergangsmetallkomplex wirkt somit mit hoher Wahrscheinlichkeit als Oxidationsmittel oder Oxidationskatalysator.

Der eingesetzte $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Co}(\text{An})_2] \cdot 2 \text{ THF}$ -Komplex für die Synthese von $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{ NH}_3$ wirkt als Reduktionsmittel. Analog zu von Schneerings Darstellung des $[\text{Li}([12]\text{Krone}-4)_2]_3\text{P}_{21} \cdot 2 \text{ THF}$ mittels $[(\text{CHT})\text{Co}(\text{CO})_3]^{[116]}$, ermöglichten die Kohlenwasserstoff-Liganden der Komplexe die reduktive Kopplung des weißen Phosphors zu den Henicosaphosphiden (Gleichungen 17 und 22).



Das zyklische Pentaphosphid $\text{H}_2\text{P}_5\text{O}_2^{3-}$ wurde aus einer Lösung von Rb_4P_6 und $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ erhalten. Das inkongruent in Lösung gehende Phosphid bildet P_5^- -Ringe aus^[117]. Der wahrscheinlichste Reaktionsverlauf ist die Reduktion dieser zyklischen Phosphide und die darauf folgende milde Oxidation mit Luftsauerstoff oder Feuchtigkeitsspuren^[26,138–141]. Es ist das erste zyklische Pentaphosphid, das nicht in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls gebunden ist. Darüberhinaus ist es das am höchsten reduzierte Beispiel eines zyklischen Polyphosphids, welches formal 0.6 negative Ladungen pro Phosphoratom aufweist.

Das erste heteroatomare *catena*-Anion der Gruppen 14/15 konnte charakterisiert werden. Mit diesem Ergebnis wurde ein weiteres Beispiel erhalten, welches die Erfolgsaussichten des Reaktionsansatzes von Organozinnhalogeniden mit Organostibaniden bzw. Zintlphasen der Stibanide zur Darstellung von gemischten Zinn-Antimon-Anionen in flüssigen Ammoniak unterstreicht.

Mit dem Ammoniakat $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{ NH}_3$ wurde ein erster Hinweis für ein mögliches stabiles Monophosphidanion in einem Solvatkristall gefunden. Leider konnte nur ein Kristall mit geringer Güte charakterisiert werden, so dass die vollständige Beschreibung der Elementarzelle und die exakte Lokalisierung der negativen Ladungen und Protonen ausbleiben musste.

Es hat sich gezeigt, dass die durchgeführten Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen ausschließlich zu neuen Polypnikogenclustern oder zu bekannten Clustern in noch unbekannten Stöchiometrien mit den eingesetzten Alkali-/Erdalkalimetallen und Chelatliganden führten. Pnikogenide als Liganden in Übergangsmetallkomplexen oder Übergangsmetall-Pnikogencluster konnten nicht erhalten werden. Betrachtet man die erfolgreiche Umsetzungen von Scharfe und Waibel

von Zintlphasen mit Übergangsmetallkomplexen in flüssigem Ammoniak können einige Unterschiede in der Reaktionsführung festgemacht werden (Tabelle 4.2).

	Scharfe	Waibel	diese Arbeit
Komplexe	$[(\text{PR}_3)_n\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}]$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Mes}]$	$[(\text{PR}_3)_n\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}]$ $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Mes}]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ CdPh_2 $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ $[\text{CuMes}]_5$ $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{CoCl}]_2$ $\{[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}]_2\text{tol}\}$ $[(\text{NacNac})\text{CoCl}]_2$ $[(\text{NacNac})\text{NiBr}]_2$ $\{[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Co}(\text{An})_2] \cdot 2 \text{ THF}\}$ $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$
Zintl-anionen	E_9^{4-} (E = Ge - Pb)	Si_4^{4-}	Pn_6^{4-} , Pn_7^{3-} , Pn_{11}^{3-}
Darst. Zintlphasen	Tantalampulle	Tantalampulle	Duranglasampulle
c(Edukte) [$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$]	0.050-0.075	0.075	0.010-0.016
T(Reaktion)	-78 °C	-78 °C	-78 °C
T(Kristallisation)	-76 °C	-76 °C	-40 °C

Tab. 4.2.: Vergleich der Reaktionen von ÜM-Komplexe und Zintlphasen in fl. NH_3

Abk.: R = Phenyl, Cyclohexyl, iso-Propyl; X = Cl - I;

Scharfe und Waibel nutzten Kupfer(I)-Komplexen, um mit E_9^{4-} -Käfigen (E = Ge - Pb) und Si_4^{4-} -Anionen in Ligand-Austausch- bzw. Metathesereaktionen pnikogenreiche Kupfer(I)-Komplexe zu synthetisieren^[159–161]. In der vorliegenden Arbeit wurden verstärkt der Nickel(0)-Komplex $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ und das Dichlorotitanocen eingesetzt und einige Komplexe der späten Übergangsmetalle Cobalt, Nickel und Kupfer mit formaler Oxidationsstufe +1 des Metalls. Als Zintlphasen wurden die Hexa-, Hepta- und Undecaanionen von Phosphor bis Arsen bzw. bis Antimon verwendet. Die unterschiedlichen Startverbindungen sollten nicht der Grund für den fehlenden Nachweis einer übergangsmetallhaltigen Verbindung aus den durchgeführten Reaktionsansätzen sein, da die eingesetzten Übergangsmetalle und Zintl-anionen in anderen nichtprotischen, polaren Lösungsmittel ausreichende Reaktivität zeigten^[29]. Die limitierenden Faktoren sind mit hoher Wahrscheinlichkeit die Konzentrationen der Edukte in Lösung und die zu gute Löslichkeit der Pnikogenid-ÜM-Komplexe.

In den Reaktionen mit Kupfer(I)-Komplexen von Scharfe und Waibel verwendeten sie 1 - 5 mL an flüssigem Ammoniak und konnten damit Konzentrationen von Zintlphasen und Komplexen mit 0.050 - 0.075 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ realisieren. Zudem wurden die eingesetzten Festkörperphasen in Tantalampullen dargestellt. Dies hatte indirekt Einfluss auf die realisierbare Konzentration von Tetrelidclustern in Lösung, weil dadurch phasenreine Festkörper dargestellt und somit eine genaue Konzentrationseinstellung vorgenommen werden konnte. Die Reaktionsansätze wurden aus dem Trockeneis/Isopropanol-Kältebad direkt in eine -76 °C Tiefkühltruhe umgelagert, ohne die Kühlkette zu unterbrechen. Dies führt dazu, dass entstehende tetrelidreiche Übergangsmetallkomplexe bei gleichbleibend niedriger Temperatur wegen Erniedrigung der Löslichkeit besser auskristallisieren können.

In dieser Arbeit wurde hingegen in einem hypothetischen Konzentrationsbereich von 0.010 - 0.016 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ gearbeitet. Da die eingesetzten Festkörper zudem nicht phasenrein eingesetzt werden

konnten, lagen die tatsächlichen Konzentrationen noch unter $0.010 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Die Reaktionsansätze wurden zum Großteil bei Temperaturen um $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Dies führte wahrscheinlich zu einer zu geringen Eduktkonzentration und die höhere Lagertemperatur sowie die geringere Produktkonzentration ließ etwaige pnikogenreiche Übergangsmetallkomplexe nicht auskristallisieren.

Um diese Hypothesen zu überprüfen können an dieser Arbeit einige interessante Untersuchungen angeschlossen werden. Die zukünftigen Zintlphasenedukte sollten in Tantalampullen dargestellt werden. Dazu sollte man, entweder durch ein Verringern der verwendeten Lösemittelmenge in den einzelnen Reaktionsansätzen oder durch starkes Einengen der Reaktionsansätze nach einer Reaktionsdauer von 1 - 2 Wochen, die etwaig entstehenden ÜM-Pn-Komplexe auskristallisieren können. Neben diesen Maßnahmen zum Erhöhen der Konzentrationen der Reaktanden und Produkte sollte man die Ansätze möglichst bei $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$ lagern, um die Löslichkeiten der Produkte noch mehr herabzusetzen. Bei den gewählten Komplexen sind weiterhin Verbindungen der schwach oxidierten (formale Oxidationszahl +1) und ungeladenen (formale Oxidationszahl 0) späten Übergangsmetalle am vielversprechensten, da mit diesen Koordinationsverbindungen in anderen aprotischen, polaren Lösemitteln die meisten Ergebnisse erhalten wurden^[29]. Zusätzlich hat sich der Cobaltdianthracenidkomplex als gut lösliches Reduktionsmittel in Ammoniak herausgestellt. Die erfolgreiche Aktivierung von weißem Phosphor könnte auch auf das gelbe Arsen übertragen werden. Das erst kürzlich charakterisierte P_3As kommt dafür natürlich ebenfalls in Betracht^[60]. Zusätzlich könnte überprüft werden, ob der Komplex auch elementare Pnikogene zu den Pnikogeniden reduzieren kann und wenn ja, wie diese mit dem Komplex interagieren.

Um die Güte eines Syntheseweges nicht erst nach langer Kristallisationszeit abschätzen zu können, empfiehlt sich die Analytik der in Lösung befindlichen Edukte und Produkte. Testet man ein System zuerst anhand der NMR-spektroskopisch am einfachsten zu überprüfenden Phosphide und wählt man zudem noch Komplexe mit Phosphorliganden, so können durch frühe Probenahme Rückschlüsse auf die Qualität und die Erfolgsaussichten dieser Syntheseroute gezogen werden. Um die Handhabbarkeit dieser Versuchsansätze zu verbessern, kann versucht werden einen Lösemittelwechsel durchzuführen. Nach einer Reaktionszeit von 1 - 2 Wochen in flüssigem Ammoniak, kann in diesen Lösungen Ethylendiamin ausgefroren werden. Beim Erwärmen dieser Suspensionen dampft NH_3 ab und Ethylendiamin verflüssigt zeitgleich. Die so erhaltenen Lösungen können bei Raumtemperatur vermessen werden.

Auch bei Reaktionsansätzen ohne Übergangsmetallkomplex-Startverbindungen sollte die Lösemittelmenge verringert werden. Die teilweise Jahre dauernden Kristallisationszeiten, die in dieser Arbeit protokolliert wurden, legen dies nahe. Ein Beispiel mit einer Dauer von sechs Jahren ist in Kapitel 3.8 beschrieben. Die Reaktion von Phenyl-Halogenid-Stannanen mit Antimoniden oder Organo-Stibanen sollte mit diesen geänderten Reaktionsbedingungen intensiv untersucht werden, um das Potential dieses Systems besser auszunutzen.

A. Reaktionsansätze

Pn_x^{w-}	ML_nL_m	Additiv
Na_3As_7	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[12]Krone-4
Na_3As_7	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[15]Krone-5
Na_3As_7	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	Dibenzo-[18]Krone-6
Rb_4As_6	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[18]Krone-6
K_5As_4	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[18]Krone-6
KAs	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[18]Krone-6
Rb_3As_7	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[18]Krone-6
Cs_3As_7	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[18]Krone-6
Li_3As_7	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[18]Krone-6
Na_3As_7	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[BMIM]BF ₄
Na_3As_7	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[EMIM]EtSO ₄
Na_3As_7	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	[18]Krone-6 ^b
K_3As_7	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
Na_3P_7	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
Rb_3Sb_7	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
Cs_4As_6	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
Rb_4P_6	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
Cs_3P_{11}	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
Li_3As_7	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
$\text{Na}_3\text{As}_{11}$	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
K_4P_6	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
$\text{Rb}_3\text{As}_{11}$	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[18]Krone-6
Na_3As_7	CdPh_2	[18]Krone-6
Rb_4As_6	CdPh_2	[18]Krone-6
$\text{Cs}_3\text{As}_{11}$	CdPh_2	[18]Krone-6
Rb_4As_6	ZnCl_2	- ^a
Na_3P_7	$[\text{CuMes}]_5$	-
Na_3P_7	$[\text{CuMes}]_5$	[18]Krone-6
$[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ^c	$[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{CoCl}]_2$	^t BuOH
$[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ^c	$\{[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}]_2\text{tol}\}$	^t BuOH
$[\text{Na}(\text{NH}_3)_5]_2\text{P}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ^c	$[(\text{NacNac})\text{CoCl}]_2$	^t BuOH
Rb_4P_6	$[(\text{NacNac})\text{NiBr}]_2$	[18]Krone-6
Cs_4As_6	$[(\text{NacNac})\text{NiBr}]_2$	[18]Krone-6
P_4	$\{[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}]_2\text{tol}\}$	-
P_4	$\{[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Co}(\text{An})_2] \cdot 2\text{THF}\}$	-
As_4	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$	-

Tab. A.1.1.: Reaktionsansätze von Übergangsmetallkomplexen und Zintlphasen

^a= im Extraktor; ^b= dickwandige Ampulle; ^c= Darstellung siehe Promotion Gärtner^[67];

\mathbf{Pn}_x^{w-}	Reagenz	Additiv	Lösemittel
As_4	-	-	NH_3
As_4	-	-	THF
As_4	-	-	THF/ NH_3^a
As_4	Na	-	NH_3
As_4	GaCl_3	ClPPh_2	NH_3
K_5As_4	$[\text{BMIM}]\text{BF}_4$	-	NH_3
Na_3As_7	$[\text{BMIM}]\text{BF}_4$	-	NH_3
Rb_4As_6	$[\text{BMIM}]\text{BF}_4$	-	NH_3
Na_3As_7	$[\text{BMIM}]\text{BF}_4$	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	NH_3
Na_3As_7	$[\text{EMIM}]\text{EtSO}_4$	$[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$	NH_3
Sb	Rb	tertBuOH	NH_3
Pb	Rb	tertBuOH	NH_3

Tab. A.2.: Reaktionsansätze von Übergangsmetallkomplexen und Zintlphasen

^a= Überschichtet;

B. Abbildungsverzeichnis

1.1. Beispiele für Zintl-anionen/polyanionische Pnikogencluster und Zintlphasen	2
1.2. Beispiele für Zintl-anionen/polyanionische Pnikogencluster und Zintlphasen	3
1.3. Reaktionen von polyanionischen Clustern der Pnikogene mit ÜM-Komplexen . .	4
1.4. Beispiele für erfolgreiche Umsetzungen von Zintl-anionen mit ÜM-Komplexen . . .	5
2.1. Evakuierbare Schutzgasanlage	8
2.2. Ampulle zur Hochtemperatursynthese	8
2.3. Schlenkrohr	9
2.4. Anlage zur Kondensation von Ammoniak	10
2.5. Anlage zur Einkristallpräparation	12
2.6. Aufbau des IPDS	13
2.7. Arbeitskreis zur NMR-Probenpräparation	15
3.1. Seigerstern zur Aufreinigung von Kalium	19
3.2. Destillationsapparatur zur Aufreinigung von Cäsium	19
3.3. Apparatur zur Darstellung von gelben Arsen	21
3.4. Apparatur zum Beschicken mit As _{grau}	22
3.5. Nortricylcan-Struktur	30
3.6. elektronische Struktur Pn_7^{3-}	31
3.7. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ -Anion	34
3.8. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ -Fehlordnung	35
3.9. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ -Kationen	36
3.10. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ -Stränge	36
3.11. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$ -Packung	37
3.12. $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2]^{4-}$	40
3.13. $[\text{Ba}([2.2.2]-\text{crypt})(\text{NH}_3)_2]$ -Einheit	41
3.14. $[\text{Ba}([2.2.2]-\text{crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{ NH}_3$ -Packung	42
3.15. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{ NH}_3$, asymm. Einheit	45
3.16. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{ NH}_3$ -Packung	46
3.17. Trishomocuban-Struktur	50
3.18. $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$ -Anion	55
3.19. $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$ -Cs(1)/Cs(2)	56
3.20. $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$ -Cs(3)	57
3.21. $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$ -Cs(3a)/Cs(3b)	58
3.22. $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$ -Strang	59
3.23. $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$ Ion-Dipol-Wechselwirkung	60
3.24. $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$ -Packung	61
3.25. $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{ NH}_3$ -Anion	63
3.26. $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{ NH}_3$ -Kationen	64
3.27. $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{ NH}_3$ -Stränge	65

3.28. $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{NH}_3$ schwache WW	66
3.29. $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{NH}_3$ Struktur	67
3.30. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$ -Anion	70
3.31. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$ -Rb(1)/Rb(2)	71
3.32. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$ -Rb(3)	72
3.33. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$ -N(9)	72
3.34. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{NH}_3$ -Packung	73
3.35. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$ -Anion	76
3.36. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$ -Kationen	77
3.37. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{NH}_3$ <i>a</i> -Achse	78
3.38. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$ -Fehlordnung	83
3.39. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$ -Anion, K(1), K(2)	84
3.40. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$ -K(3)	85
3.41. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$ -K(4)	86
3.42. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{NH}_3$ -Packung	87
3.43. Tubulare Polyphosphidcluster	89
3.44. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ -Anion	92
3.45. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ -K(3)	93
3.46. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ -K(1),K(2)	94
3.47. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ -An	95
3.48. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ - $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	95
3.49. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ -K(1),K(2)-WW	96
3.50. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{NH}_3$ -Packung	97
3.51. $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ -Anion	103
3.52. $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ -Rb(1)	104
3.53. $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ -Rb(2)/Rb(3)	105
3.54. $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ -Stränge	106
3.55. $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ -Schichten	106
3.56. $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ -N(1)	107
3.57. $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$ -Packung	107
3.58. $\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$, ^1H gekoppelt	108
3.59. $\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$, ^1H entkoppelt	108
3.60. $\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$, ^{31}P gekoppelt	109
3.61. $\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$, ^{31}P entkoppelt	110
3.62. P-OH / HP-O-Tautomerie	112
3.63. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$ -Elektronendichte	114
3.64. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$ -Kation	116
3.65. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$ -Anion	117
3.66. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$ -Wasserstoffbrücken	118
3.67. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{NH}_3$ -Packung	119
3.68. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ -K(1)	123
3.69. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ -Anion	124
3.70. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$ -Elementzuordnung	125
3.71. $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ -Titankoordination	128
3.72. $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ -Chloridkoordination	129

4.1. Festkörper- bis Solvatkristall	133
---	-----

C. Tabellenverzeichnis

2.1. Eingesetzte organische Lösemittel	11
2.2. Klassifizierung von H-Brücken nach Jeffrey	17
3.1. Verwendete Alkalimetalle	18
3.2. Verwendete Hauptgruppenelemente	20
3.3. Ausgangsverbindungen zur Eduktsynthese	22
3.4. Dargestellte Festkörper	23
3.5. Winkel in nortriclan-analogen Käfigen	31
3.6. Kristallstr. Anal. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{Rb}(\text{NH}_3)_2\text{As}_7$	33
3.7. Kristallstr. Anal. $[\text{Ba}([2.2.2]-\text{crypt})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Ba}(\text{NH}_3)_3(\text{As}_7)_2] \cdot 31 \text{ NH}_3$	39
3.8. Kristallstr. Anal. $[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)]_3\text{Sb}_7 \cdot 4 \text{ NH}_3$	44
3.9. Vergleich verschiedener As_7^{3-} -Anionen	48
3.10. Vergleich verschiedener Sb_7^{3-} -Anionen	49
3.11. Geometrie des Ufosans	51
3.12. Kristallstr. Anal. $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$ <i>C2/c</i>	52
3.13. Kristallstr. Anal. $[\text{Cs}([18]\text{Krone}-6)]_2\text{CsP}_{11} \cdot 8 \text{ NH}_3$ <i>Cc</i>	53
3.14. Kristallstr. Anal. $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{ NH}_3$	62
3.15. HB $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{ NH}_3$	68
3.16. Kristallstr. Anal. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_2[\text{Rb}(\text{NH}_3)_2(\text{thf})]\text{As}_{11} \cdot 3 \text{ NH}_3$	69
3.17. Kristallstr. Anal. $[\text{Rb}([2.2.2]-\text{crypt})]_3\text{As}_{11} \cdot 4 \text{ NH}_3$	75
3.18. Vergleich verschiedener Pn_{11}^{3-} -Anionen	80
3.19. Kristallstr. Anal. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_4\text{As}_{14} \cdot 11 \text{ NH}_3$	82
3.20. HB $[\text{Cs}_2([18]\text{Krone}-6)]_3(\text{As}_{11})_2 \cdot 18 \text{ NH}_3$	86
3.21. Vergleich verschiedener As_7^{3-} -Anionen	88
3.22. Kristallstr. Anal. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)]_6(\text{P}_{21})_2 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 19 \text{ NH}_3$	91
3.23. Vergleich verschiedener Pn_{21}^{3-} -Anionen	99
3.24. Kristallstr. Anal./IP $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$	101
3.25. Kristallstr. Anal./Nova $\{[\text{Rb}([18]\text{Krone}-6)(\text{NH}_3)][\text{Rb}_2(\text{NH}_3)_5]\}\text{P}_5\text{O}_2\text{H}_2$	102
3.26. Kristallstr. Anal. $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P} \cdot 17 \text{ NH}_3$	115
3.27. Kristallstr. Anal. $[\text{K}([18]\text{Krone}-6)][\text{Sb}(\text{SnPh}_3)_2] \cdot 2 \text{ NH}_3$	122
3.28. Bindungslängen und -winkel in Sn/Sb-Verbindungen	125
3.29. Kristallstr. Anal. $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$	127
3.30. HB $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$	130
4.1. Vergleich der Reaktionen ÜM-Komplexe + Zintlphasen	134
4.2. Vergleich der Reaktionen ÜM-Komplexe + Zintlphasen	136
A.1. Reaktionsansätze ÜM + Zintlphasen	VIII
A.2. Reaktionsansätze ÜM + Zintlphasen	IX

Literaturverzeichnis

- [1] A. Stevenson, *Concise Oxford English Dictionary*, 11th revised edition Aufl., (Hrsg.: A. Stevenson), Oxford University Press, **2008**.
- [2] L. Bergmann, C. Schaefer, W. Raith, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, 1 Aufl., Bd. 5, de Gruyter, **1992**, 549.
- [3] F. A. Cotton, *Inorganic Chemistry* **1964**, 3(9), 1217–1220.
- [4] H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie* **1981**, 93, 44–63.
- [5] A. Stock, *Naturwissenschaften* **1937**, 25, 417–420.
- [6] E. C. Franklin, C. A. Kraus, *American Chemical Journal* **1898**, 20, 820.
- [7] C. A. Kraus, *The properties of the elements in the electronegative condition*, Bd. 45, **1924**.
- [8] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1931**, 154 A, 1–46.
- [9] A. Harder, E. Zintl, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1931**, 154, 47–91.
- [10] W. Dullenkopf, E. Zintl, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1932**, B16, 195–205.
- [11] H. Kaiser, E. Zintl, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1933**, 211, 113–131.
- [12] S. Neumayr, E. Zintl, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **1933**, 39, 86–97.
- [13] S. Neumayr, E. Zintl, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1933**, 20 B, 272–275.
- [14] E. Husemann, E. Zintl, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1933**, 21 B, 138–155.
- [15] G. Brauer, E. Zintl, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1937**, 37 B, 323–352.
- [16] A. Iandelli, E. Franceschi, *Journal of the Less-Common Metals* **1973**, 30, 211–216.
- [17] H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Hönle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1987**, 553, 261.
- [18] F. Mutzbauer, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, **2008**.
- [19] F. Emmerling, C. Röhr, *Zeitschrift für Naturforschung* **2002**, 57 B, 963–975.
- [20] K. Deller, B. Eisenmann, *Zeitschrift für Naturforschung* **1978**, 33 B, 676–681.
- [21] D. Kummer, L. Diehl, *Angewandte Chemie, International Edition* **1970**, 9(11), 895.

- [22] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 7234–7239.
- [23] W. Dahlmann, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1972**, *59*, 420.
- [24] W. Schmettow, H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie, International Edition* **1977**, *16*, 857.
- [25] M. Baudler, *Angewandte Chemie, International Edition English* **1982**, *21*, 492–512.
- [26] M. Baudler, K. Glinka, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 1623–1667.
- [27] J. D. Corbett, *Chemical Reviews* **1985**, *85*.
- [28] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 243–273.
- [29] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, *50*, 3630–3670.
- [30] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [31] W. Schlenk, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 4, Houben-Weyl, **1924**, 720–978.
- [32] D. F. Shriver, M. A. Dreznick, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1986**.
- [33] S. Herzog, J. Dehnert, K. Lühder, *Technique of Inorganic Chemistry*, Bd. 7, Wiley-Interscience, New York, **1986**, 119 – 149.
- [34] *Labovac PK4D, PK6Dp, PK8D; Firma Ilmvac GmbH.*
- [35] *Labovac PIA 1, Firma Ilmvac GmbH; Thermovac TM20, Firma Oerlikon Leybold Vacuum GmbH; VAP5 (Sensor TPR 010), Firma Vacuubrand GmbH & Co. KG; Pirani 11, Firma Edwards GmbH;*
- [36] *Duran®-Glas, Firma Schott AG.*
- [37] *Quarzglas, Firma QSIL AG.*
- [38] T. Kottke, D. Stalke, *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 615–619.
- [39] D. Stalke, *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 171.
- [40] N. Kristianpoller, A. Shmlevich, D. Weiss, R. Chen, *Journal of Physical Chemistry* **2005**, *109 B*, 11505–11511.
- [41] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [42] Oxford Diffraction Ltd., *CrysAlisPro*, version 1.171.34.44 Aufl., **2010**.
- [43] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, *X-Area*, 1.35 Aufl., **2006**.
- [44] BRUKER AXS, *X-PREP*, 2005/2 Aufl., **2005**.
- [45] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *JANA2006*, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, www-xray.fzu.cz/jana/jana.html.

- [46] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica* **2008**, *64b*, 112–122.
- [47] A. L. Patterson, *Physical Review* **1934**, *46*, 372–376.
- [48] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, *X-RED*, x-red data collection for stadi4 and ipds; Aufl., **1998**.
- [49] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, *X-SHAPE*, **1998**.
- [50] A. L. Spek, *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2003**.
- [51] *International Union of Crystallography*, www.iucr.org.
- [52] K. Brandenburg, M. Berndt, *Diamond - Visual Crystal Structure Information System [2.0]*, 2e Aufl., Bonn, Crystal Impact GbR, **2001**.
- [53] J. C. Cobas, J. Sardina, *MestreC*, 4.9.9.6 Aufl., Organic Chemistry Department, Santiago de Compostela University, **1996-2006**.
- [54] Bruker, *TopSpin*, version 2.1 Aufl., **2008**.
- [55] T. Steiner, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 50–80.
- [56] G. Jeffrey, *Oxford University Press* **1997**.
- [57] L. Hackspill, *Helvetica Chimica Acta* **1928**, *11*, 1003.
- [58] H. Erdmann, M. v. Unruh, *Zeitung für Naturwissenschaften* **1902**, 437–452.
- [59] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, *309*, 77–86.
- [60] C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, *50*, 7283–7286.
- [61] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 Aufl., Gruyter, **2007**, 825.
- [62] F. Emmerling, D. Petri, C. Röhr, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 2490–2501.
- [63] H. von Schnering, W. Höhle, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1979**, *456*, 194–206.
- [64] H. G. von Schnering, M. Hartweg, U. Hartweg, W. Höhle, R. Kremer, *Jahresbericht des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung* **1988**, 23–25.
- [65] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 5177–5181.
- [66] W. Höhle, J. Buresch, K. Peters, J. Chang, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie NSC* **2002**, *217(4)*, 485–486.
- [67] S. Gärtner, (geb. Joseph), Dissertation, Universität Regensburg, **2010**.
- [68] K. Takao, T. Takahashi, Y. Igeda, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48(4)*, 1744–1752.

- [69] P. S. Campbell, C. C. Santini, D. Bouchu, B. Fenet, L. Rycerz, Y. Chauvin, M. Gaune-Escard, C. Bessada, A.-L. Rollet, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 1379–1388.
- [70] A. R. Manning, *Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1968**, 5, 1135–1137.
- [71] H. Tang, J. Herman G. Richey, *Organometallics* **2001**, 20, 1569–1574.
- [72] J. T. Leman, A. R. Barron, *Organometallics* **1989**, 8, 2214–2219.
- [73] E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastinit, *Organometallics* **1989**, 8, 1067–1079.
- [74] D. Y. Curtin, J. L. Tveten, *Journal of Organic Chemistry* **1961**, 26, 1764–1768.
- [75] V. Burlakov, A. Polyakov, A. Yanovsky, Y. Struchkov, V. Shur, M. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, 476, 197–206.
- [76] F. Baumann, E. Dormann, Y. Ehleiter, W. Kaim, J. Kärcher, M. Kelemen, R. Krammer, D. Saurens, D. Stalke, C. Wachter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 587, 267–283.
- [77] J. J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, *Chemistry, A European Journal* **1998**, 4(10), 1982–1991.
- [78] G. Wei, M. Ying, L. Guang-Hua, L. Xiao-ming, S. Qing, Y. Wei, *Chemical research in chinese universities* **2005**, 2, 240–242.
- [79] N. A. Eckert, E. M. Bones, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 1720–1725.
- [80] J. William W. Brennessel, Victor G. Young, J. E. Ellis, *Angewandte Chemie, International Edition* **2002**, 41(7), 1211–1215.
- [81] E. B. Peck, *Journal of the American Chemical Society* **1918**, 40, 335–347.
- [82] C. A. Kraus, H. F. Kurtz, *Journal of the American Chemical Society* **1925**, 47, 43–60.
- [83] Schleyer, P. von Ragué, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 1700–1704.
- [84] S. Mandal, R. Liu, A. C. Reber, M. Qian, H. M. Saavedra, X. Ke, P. Schiffer, S. Sen, P. S. Weiss, S. N. Khanna, A. Sen, *Chemical Communication* **2011**, 47, 3126–3128.
- [85] J. B. Lambert, *Tetrahedron Letters* **1963**, 27, 1901–1906.
- [86] M. He, J. W. Bode, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Early Edition* **2011**, 1–5.
- [87] M. Baudler, J. Hahn, *Zeitschrift für Naturforschung* **1990**, 45(9) B, 1279–81.
- [88] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 Aufl., Gruyter, **2007**, 313–325.
- [89] S. Gärtner, N. Korber, *Structure and Bonding*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Kap. Polyanions of Group 14 and Group 15 Elements in Alkali and Alkaline Earth Metal Solid State Compounds and Sloate Structures, **2011**.

- [90] R. W. Farley, A. W. Castleman(Jr.), *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 2734–2735.
- [91] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL*, (Hrsg.: P. Müller), Oxford University Press Inc., New York, **2006**, 62.
- [92] T. Hanauer, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, **2007**.
- [93] N. Korber, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Kristallographie -New Crystal Structures* **1997**, *212*, 85.
- [94] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helvetica Chimica Acta* **2005**, *88*, 950–961.
- [95] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, *44(44)*, 7200–7204.
- [96] N. Korber, J. Daniels, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1999**, *625*, 189–191.
- [97] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 770–774.
- [98] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chemische Berichte* **1976**, *109*, 3404–3418.
- [99] K. Wiesler, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg, **2007**.
- [100] C. Hirschle, C. Röhr, *Zeitschrift für Kristallographie Supplemental* **2000**, *17*, 164.
- [101] C. Hirschle, C. Röhr, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2000**, *626*, 1992–1998.
- [102] N. Korber, J. Daniels, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1996**, *622*, 1833–1838.
- [103] N. Korber, F. Richter, *Chemical Communications* **1996**, *17*, 2023–2024.
- [104] H. G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhle, M. Binnewies, K. Peters, *Angewandte Chemie* **1979**, *91*, 755–756.
- [105] C. H. E. Belin, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 6036–6040.
- [106] T. Hanauer, N. Korber, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 1135–1140.
- [107] U. Bolle, W. Tremel, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, *2*, 91–93.
- [108] G. R. Underwood, B. Ramamoorthy, *Tetrahedron Letters* **1970**, *47*, 4125–4127.
- [109] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 104.
- [110] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6 Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, **2009**, 168–172.
- [111] N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, *15(16)*, 2681–2688.

- [112] M. Hamberger, Zulassungsarbeit, Fakultät für Chemie und Pharmazie Universität Regensburg, **2008**.
- [113] M. R. Doris Knettel, N. Korber, *Zeitung für Naturforschung, Teil B* **2001**, *56*, 965.
- [114] F. Emmerling, C. Röhr, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2003**, *629*, 467–472.
- [115] M. Baudler, D. Düster, K. Langerbeins, J. Germeshausen, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*(4), 309–310.
- [116] G. Fritz, H. W. Schneider, W. Höhle, H. G. Schnering, *Zeitschrift für Naturforschung* **1988**, *43*(5) B, 561–566.
- [117] F. Kraus, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie Universität Regensburg, **2005**.
- [118] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 6723–6727.
- [119] V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 1728–1732.
- [120] A. Fleischmann, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg, **2002**.
- [121] J. J. Mrowca, T. J. Katz, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*(17), 4012–4015.
- [122] S. Böcker, M. Häser, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1995**, *621*, 25–286.
- [123] H. G. von Schnering, V. Manriquez, W. Höhle*, *Angewandte Chemie* **1981**, *93*(6/7), 606.
- [124] M. Baudler, D. Düster, J. Germeshausen, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1986**, *534*, 19–26.
- [125] M. Baudler*, R. Heumüller, D. Düster, J. Germeshausen, J. Hahn, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1984**, *518*, 7–13.
- [126] M. Baudler, R. Becher, J. Germeshausen, *Chemische Berichte* **1986**, *119*, 2510–2516.
- [127] M. Baudler, R. Becher, J. Germeshausen, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1987**, *554*, 7–13.
- [128] F. Guérin, D. Richeson, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 2793–2794.
- [129] M. Baudler, P. Winzek, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1999**, *625*, 417–422.
- [130] W. Höhle, W. Schmettow, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 1858–1862.
- [131] K. Pfisterer, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, **2002**.
- [132] *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 1117–1123.
- [133] F. Kraus, N. Korber, *Chemistry, A European Journal* **2005**, *11*, 5945–5959.

- [134] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, 42(34), 4030–4033.
- [135] V. A. Chauzov, L. P. Kostina, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1991**, 61, 1266–1267.
- [136] B. Maryasin, H. Zipse, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, 5150–5158.
- [137] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, T. Klamroth, N. Korber, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48(5), 1911–1919.
- [138] M. Baudler, P. Koch, J. Hasenbach, J. Hahn, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1989**, 576, 17–24.
- [139] M. Baudler, A. Michels, M. Michels, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2001**, 627, 31–36.
- [140] M. Baudler, P. Koch, C. Wiaterek, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1993**, 619, 1973–1976.
- [141] M. Baudler, A. Floruss, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1995**, 621, 207–212.
- [142] T. Li, J. Wiecko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 9491–9495.
- [143] Y. Dong, F. J. DiSalvo, *Acta Crystallographica Section E* **2005**, 61, i223–i224.
- [144] J. C. Aschenbrenner, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, **2003**.
- [145] I. Todorov, S. C. Sevov, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46.
- [146] K. Wiesler, N. Korber, *Zeitschrift für Kristallographie* **2005**, 220, 188–191.
- [147] K. Wiesler, C. Suchentrunk, N. Korber, *Helvetica Chimica Acta* **2006**, 89, 1158–1168.
- [148] C. Suchentrunk, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, **2006**.
- [149] K. Wiesler, N. Korber, *Polyhedron* **2005**, 24(12), 1565–1568.
- [150] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chemistry, A European Journal* **2009**, 15, 12968–12973.
- [151] S. Roller, M. Dräger, H. J. Breunig, M. Ates, S. Gülec, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 329, 319–326.
- [152] G. Becker, M. Meiser, O. Mundt, J. Weidlein, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1989**, 569, 62–82.
- [153] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 Aufl., Gruyter, **2007**, 2146–2147.
- [154] S. Neander, F. E. Tio, R. Buschmann, U. Behrens, F. Olbrich, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 582, 58–65.

-
- [155] H. G. von Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Hönle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1991**, 601, 13–30.
- [156] J. Arnold, D. Y. Dawson, C. G. Hoffman, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 2707–2713.
- [157] M. Tabata, I. Yamada, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1987**, 60, 3525–3528.
- [158] S. Gärtner, N. Korber, *Acta Crystallographica* **2011**, 67E, m613–m614.
- [159] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2011**, 637, 901–906.
- [160] S. Scharfe, Dissertation, Fakultät für Chemie, Technische Universität München, **2010**.
- [161] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, 49(37), 6611–6615.

Eidesstattliche Erklärung

Die Zeichnungen in den Abbildungen 2.1 - 2.3, 2.5, 2.7, 3.1 - 3.4 wurden von meiner Schwester, Frau Julia Mutzbauer, mit dem Programm AutoCAD2000 angefertigt und mir für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die NMR-Spektren der Abbildungen 3.58 - 3.61 wurden von Frau Maria Neumeier (AK Gschwind, Universität Regensburg) angefertigt und für die Arbeit zur Verfügung gestellt.

Hiermit bekenne ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit, allein und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Fabian Mutzbauer